

PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No. 2001-514431
Date of National Publication: September 11, 2001
International Class(es):
H01M 8/02
C08J 7/16
9/28
H01M 8/10
(75 pages in all)

Title of the Invention: COMPOSITE SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES

Patent Appln. No. 2000-507525
Filing Date: August 28, 1998
Date of Filing Translation: February 28, 2000
International Filing No. PCT/US98/17898
International Publication No. WO99/10165
International Publication Date: March 4, 1999
Priority Claimed:
Country: U.S.A.
Filing Date: August 29, 1997
Serial No. 60/057,233
Inventor(s): Richard M. FORMATO,
Robert F. KOVAR, Paul OSENAR,
Nelson LANDRAU, and
Lesley S. RUBIN
Applicant(s): FOSTER-MILLER, INC.
(transliterated, therefore the spelling might be incorrect)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-514431
(P2001-514431A)

(43)公表日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51)IntCl.¹

H 01 M 8/02
C 08 J 7/16
9/28
H 01 M 8/10

識別記号

C E Z

F I

H 01 M 8/02
C 08 J 7/16
9/28
H 01 M 8/10

テ-マコード (参考)

P 4 F 0 7 3
4 F 0 7 4
C E Z 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 75 頁)

(21)出願番号 特願2000-507525(P2000-507525)
(86) (22)出願日 平成10年8月28日(1998.8.28)
(85)翻訳文提出日 平成12年2月28日(2000.2.28)
(86)国際出願番号 PCT/US98/17898
(87)国際公開番号 WO99/10165
(87)国際公開日 平成11年3月4日(1999.3.4)
(31)優先権主張番号 60/057,233
(32)優先日 平成9年8月29日(1997.8.29)
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 フォスター・ミラー・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02254、ウォールサム、セカンド・アベニュー・350
(72)発明者 フォーマト、リチャード・エム
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01545、シユレズベリー、スペンソン・ロード・28・ビー
(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合固体ポリマー電解質膜

(57)【要約】

本発明は、イオン伝導性材料を相互貫入させた多孔質ポリマー基体を含む複合固体ポリマー電解質膜(SPEM)に関する。SPEMは、燃料電池及び電気透析を含めた電気化学分野において有用である。

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-514431

(P2001-514431A)

(43)公表日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) |
|--------------------------|-------|-------------|--------------------------|
| H 01 M 8/02 | | H 01 M 8/02 | P 4 F 0 7 3 |
| C 08 J 7/16 | | C 08 J 7/16 | 4 F 0 7 4 |
| 9/28 | C E Z | 9/28 | C E Z 5 H 0 2 6 |
| H 01 M 8/10 | | H 01 M 8/10 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 75 頁)

| | |
|--------------|-----------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2000-507525(P2000-507525) |
| (86) (22)出願日 | 平成10年8月28日(1998.8.28) |
| (85)翻訳文提出日 | 平成12年2月28日(2000.2.28) |
| (86)国際出願番号 | PCT/US98/17898 |
| (87)国際公開番号 | WO99/10165 |
| (87)国際公開日 | 平成11年3月4日(1999.3.4) |
| (31)優先権主張番号 | 60/057,233 |
| (32)優先日 | 平成9年8月29日(1997.8.29) |
| (33)優先権主張国 | 米国(US) |

| | |
|---------|--|
| (71)出願人 | フォスター・ミラー・インコーポレイテッド アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02254、ウォールサム、セカンド・アベニユー・350 |
| (72)発明者 | フォーマト、リチャード・エム アメリカ合衆国、マサチューセッツ・01545、シユレズベリー、スペンソン・ロード・28・ビー |
| (74)代理人 | 弁理士 川口 義雄 (外2名) |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合固体ポリマー電解質膜

(57)【要約】

本発明は、イオン伝導性材料を相互貫入させた多孔質ポリマー基体を含む複合固体ポリマー電解質膜(SPEM)に関する。SPEMは、燃料電池及び電気透析を含めた電気化学分野において有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導性材料を相互貫入させた多孔質ポリマー基体を含む複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）であって、少なくとも約100℃の温度に対して実質的に熱的に安定であることを特徴とする前記SPEM。

【請求項2】 少なくとも約100℃～少なくとも約175℃の温度で安定であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のSPEM。

【請求項3】 少なくとも約100℃～少なくとも約150℃の温度で安定であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のSPEM。

【請求項4】 少なくとも約120℃～少なくとも約175℃の温度で安定であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のSPEM。

【請求項5】 (i) 多孔質ポリマー基体が、液晶ポリマーまたは溶媒可溶性の熱硬化性もしくは熱可塑性芳香族ポリマーのホモポリマーまたはコポリマーからなり、(ii) イオン伝導性材料が、スルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化されたイオン伝導性芳香族ポリマーまたは過フッ素化アイオノマーの少なくとも1つのホモポリマーまたはコポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のSPEM。

【請求項6】 イオン伝導性材料を相互貫入させた多孔質ポリマー基体を含む複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）であって、(i) 前記多孔質ポリマー基体が、液晶ポリマーまたは溶媒可溶性の熱硬化性もしくは熱可塑性芳香族ポリマーのホモポリマーまたはコポリマーからなり、(ii) 前記イオン伝導性材料が、スルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化されたイオン伝導性芳香族ポリマーまたは過フッ素化アイオノマーの少なくとも1つのホモポリマーまたはコポリマーからなることを特徴とする前記SPEM。

【請求項7】 多孔質基体ポリマーがイオン伝導性材料を実質的に相互貫入させたミクロインプラストラクチャーを含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のSPEM。

【請求項8】 多孔質ポリマー基体が押出または流延フィルムからなることを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のSPEM。

【請求項9】 少なくとも約100℃の温度に対して実質的に安定であるこ

とを特徴とする請求の範囲第5項に記載のSPEM。

【請求項10】 液晶基体ポリマーがリオトロピック液晶ポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載のSPEM。

【請求項11】 リオトロピック液晶基体ポリマーがポリベンザゾール(PBZ)及びポリアラミド(PAR)ポリマーの少なくとも1つからなることを特徴とする請求の範囲第10項に記載のSPEM。

【請求項12】 ポリベンザゾール基体ポリマーがポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)及びポリベンゾイミダゾール(PBI)ポリマーの少なくとも1つのホモポリマーまたはコポリマーからなり、ポリアラミドポリマーがポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)ポリマーのホモポリマーまたはコポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第11項に記載のSPEM。

【請求項13】 熱硬化性もしくは熱可塑性芳香族基体ポリマーがポリスルホン(PSU)、ポリイミド(PI)、ポリフェニレンオキシド(PO)、ポリフェニレンスルホキシド(PSO)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン(PPP)、ポリフェニルキノキサリン(PPQ)、ポリアリールケトン(PK)及びポリエーテルケトン(PEK)ポリマーの少なくとも1つからなることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載のSPEM。

【請求項14】 ポリスルホン基体ポリマーがポリエーテルスルホン(PE-S)、ポリエーテルエーテルスルホン(PEES)、ポリアリールエーテルスルホン(PAS)、ポリフェニルスルホン(PPSU)及びポリフェニレンスルホン(PPSO₂)ポリマーの少なくとも1つからなり、ポリイミド(PI)ポリマーがポリエーテルイミド(PEI)ポリマーからなり、ポリエーテルケトン(PEK)ポリマーがポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン-ケトン(PEKK)、ポリエーテルエーテルケトン-ケトン(PEEKK)及びポリエーテルケトンエーテルケトン-ケトン(PEKEKK)ポリマーの少なくとも1つからなり、ポリフェニレンオキシド(PO)ポリマーが2,6-ジフェニルPOポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第13項に記

載のSPEM。

【請求項15】 多孔質基体ポリマーの孔径が約10～約2000Åであることを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のSPEM。

【請求項16】 孔径が約500～約1500Åであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載のSPEM。

【請求項17】 孔径が約500～約1000Åであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載のSPEM。

【請求項18】 イオン伝導性材料が約0.01～約0.50S/cmのイオン伝導率を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のSPEM。

【請求項19】 イオン伝導性材料が約0.1S/cm以上のイオン伝導率を有することを特徴とする請求の範囲第18項に記載のSPEM。

【請求項20】 イオン伝導性芳香族ポリマーが完全芳香族イオン伝導性ポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載のSPEM。

【請求項21】 イオン伝導性芳香族ポリマーがスルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化ポリイミドポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第5項または第6項に記載のSPEM。

【請求項22】 ポリイミドポリマーがフッ素化されていることを特徴とする請求の範囲第21項に記載のSPEM。

【請求項23】 スルホン化された完全芳香族イオン伝導性ポリマーがポリスルホン(PSU)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンスルホキシド(PPSO)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンスルフィドスルホン(PPS/SO₂)、ポリパラフェニレン(PPP)、ポリフェニルキノキサリン(PPQ)、ポリアリールケトン(PK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリベンザゾール(PBZ)及びポリアラミド(PAR)ポリマーの少なくとも1つのスルホン化誘導体からなることを特徴とする請求の範囲第20項に記載のSPEM。

【請求項24】 (i) ポリスルホンポリマーがポリエーテルスルホン(P

E S)、ポリエーテルエーテルスルホン (P E E S)、ポリアリールスルホン、
ポリアリールエーテルスルホン (P A S)、ポリフェニルスルホン (P P S U)
及びポリフェニレンスルホン (P P S O₂) ポリマーの少なくとも 1 つからなり
、(i i) ポリベンザゾール (P B Z) ポリマーがポリベンゾオキサゾール (P
B O) ポリマーからなり、(i i i) ポリエーテルケトン (P E K) ポリマーが
ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリエーテルケトンーケトン (P E
K K)、ポリエーテルエーテルケトンーケトン (P E E K K) 及びポリエーテル
ケトンエーテルケトンーケトン (P E K E K K) ポリマーの少なくとも 1 つから
なり、(i v) ポリフェニレンオキシド (P P O) ポリマーが 2, 6-ジフェニ
ルP P O ポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第 2 3 項に記載の S P E
M。

【請求項 2 5】 過フッ素化アイオノマーが過フッ素化ビニルエーテルのホ
モポリマーまたはコポリマーからなることを特徴とする請求の範囲第 5 項または
第 6 項に記載の S P E M。

【請求項 2 6】 過フッ素化ビニルエーテルがカルボキシル (C O O H)、
ホスホニル (P O (O H) ₂) またはスルホニル (S O ₃ H) 置換されているこ
とを特徴とする請求の範囲第 2 5 項に記載の S P E M。

【請求項 2 7】 イオン伝導性材料がポリスチレンスルホン酸 (P S S A)
、ポリ (トリフルオロスチレン) スルホン酸、トリフルオロスチレン、ポリビニ
ルホスホン酸 (P V P A)、ポリビニルカルボン酸 (P V C A) 及びポリビニ
ルスルホン酸 (P V S A) ポリマーの少なくとも 1 つからなることを特徴とする請
求の範囲第 1 項に記載の S P E M。

【請求項 2 8】 多孔質ポリマー基体が置換もしくは未置換ポリベンザゾー
ルポリマーの少なくとも 1 つのホモポリマーまたはコポリマーからなり、イオン
伝導性材料がポリスルホン (P S U)、ポリフェニレンスルホキシド (P P S O
) 及びポリフェニレンスルフィドスルホン (P P S / S O₂) ポリマーの少なく
とも 1 つのホモポリマーまたはコポリマーのスルホン化誘導体からなることを特
徴とする請求の範囲第 1 項または第 6 項に記載の S P E M。

【請求項 2 9】 ポリスルホンポリマーがポリエーテルスルホン (P E S)

及びポリフェニルスルホン（P P S U）ポリマーの少なくとも1つからなることを特徴とする請求の範囲第28項に記載のS P E M。

【請求項30】 約0.2～約20Ω・cm²の抵抗率を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のS P E M。

【請求項31】 約0.2Ω・cm²未満の抵抗率を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のS P E M。

【請求項32】 約0.1～約2.0ミルの厚さを有することを特徴とする請求の範囲第1項または第6項に記載のS P E M。

【請求項33】 約0.5ミル未満の厚さを有することを特徴とする請求の範囲第32項に記載のS P E M。

【請求項34】 請求の範囲第1項または第6項に記載の複合固体ポリマー電解質膜（S P E M）の製造方法であって、共通の溶媒中で基体ポリマーとイオン伝導性材料の混合物を調製するステップ及び前記混合物から複合膜を流延または押出するステップを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項35】 請求の範囲第1項または第6項に記載の複合固体ポリマー電解質膜（S P E M）の製造方法であって、基体ポリマーとイオン伝導性材料の混合物を調製するステップ及び前記混合物から直接複合膜を押出または流延するステップを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項36】 ポリマー基体の孔内でスルホン化反応を実施するステップを含む複合固体ポリマー電解質膜（S P E M）の製造方法であって、S P E Mが少なくとも約100℃の温度に対して実質的に熱的に安定であることを特徴とする前記方法。

【請求項37】 請求の範囲第1項または第6項に記載の複合固体ポリマー電解質膜（S P E M）の製造方法であって、イオン伝導性ポリマーを可溶化するステップ及び多孔質ポリマー基体にイオン伝導性ポリマーを膨潤させるステップを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項38】 請求の範囲第1項または第6項に記載の複合固体ポリマー電解質膜（S P E M）の製造方法であって、ポリマー基体を作成するステップ及び基体に適当なモノマーを含浸させ、その後前記モノマーを現場で重合させてS

SPEMを形成するステップを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項39】 請求の範囲第1項または第6項に記載の複合固体ポリマー電解質膜を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項40】 燃料電池であることを特徴とする請求の範囲第39項に記載のデバイス。

【請求項41】 燃料電池がダイレクトメタノール燃料電池または水素／空気燃料電池であることを特徴とする請求の範囲第40項に記載のデバイス。

【請求項42】 請求の範囲第44項に記載の燃料電池におけるメタノールクロスオーバ率を下げる方法であって、燃料電池における電気化学反応において請求の範囲第1項に記載のSPEMを使用することを特徴とする前記方法。

【請求項43】 燃料電池は電子デバイスに電力を供給するために使用されることを特徴とする請求の範囲第40項に記載のデバイス。

【請求項44】 膜を用いる水電気分解またはクロロアルカリ電気分解のためのシステムであることを特徴とする請求の範囲第39項に記載のデバイス。

【請求項45】 透析、電気透析または電気分解システムであることを特徴とする請求の範囲第39項に記載のデバイス。

【請求項46】 浸透気化またはガス分離システムであることを特徴とする請求の範囲第39項に記載のデバイス。

【請求項47】 廃水溶液から酸及び塩基を回収するための水分解システムであることを特徴とする請求の範囲第39項に記載のデバイス。

【請求項48】 バッテリ中の電極セパレータであることを特徴とする請求の範囲第39項に記載のデバイス。

【請求項49】 ダイレクトメタノール燃料電池におけるメタノール透過量が約 $0.01\text{ cm}^3/\text{秒}\cdot\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求の範囲第41項に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】**【0001】****(発明の分野)**

本発明は、電気化学分野で使用される新規な複合固体ポリマー電解質膜（SPEM）に関する。本発明の複合膜を製造する方法も開示している。

【0002】**(発明の背景)**

軍事及び商業の両部門で、改良された出力密度を有する静かで、効率的で軽量の電源がかなり要望されている。軍事分野には、潜水艦、水上船、携帯／移動式屋外発電ユニット及び低電力ユニット（すなわち、代替バッテリー）が含まれるが、これらに限定されない。例えば、軍隊は、バッテリーの代替品として機能し得る低域電源（数ワット～数キロワット）の開発に対して強い関心を持っている。商業分野には、輸送（すなわち、自動車、バス、トラック及び鉄道）、通信、現場コーチェネレーション及び固定発電が含まれる。

【0003】

ラジオ、カムコーダやラップトップコンピューターのような家電製品にも興味が持たれている。更に、乗り物をクリーンに且つ効率的に運転するために使用され得るより高電源にも興味が持たれている。一般的に、固定発電が必要とされる場所でも静かで、効率的で軽量の電源が必要とされている。

【0004】

一方、ガソリンを動力源とする内燃機関を使用すると幾つかの排気ガスに伴う環境問題が生じている。これらの環境問題に対する1つの可能性ある解決法は燃料電池を使用することである。燃料電池は、再生燃料からの化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する非常に効率的な電気化学エネルギー変換デバイスである。

【0005】

プロトン交換膜燃料電池の開発に向けた研究及び開発が盛んに行われている。プロトン交換膜燃料電池では、ポリマー電解質膜が正極（カソード）と負極（アノード）との間に配置されている。ポリマー電解質膜は、イオン交換ポリマー（

すなわち、アイオノマー) から構成されている。この膜は、イオン輸送手段を提供し、分子状の燃料及び酸化剤の混合を防止するように機能する。

【0006】

固体ポリマー電解質燃料電池 (SPEFC) は静かで、効率的で軽量の電源として理想的である。バッテリーはその構造内に最終的に消尽される反応物を含んでいるのに対して、燃料電池は空気と水素を使用している。燃料電池は、高い (45~50%) 燃料効率を有し、ノイズを発生せず、広電力範囲 (10ワット~数百キロワット) で作動し、設計、製造及び操作するのが比較的簡単である。更に、SPEFCは一般にすべてのタイプの燃料電池において最高の出力密度を有する。加えて、SPEFCは、NO_xやSO_x (燃焼副生成物) のような環境上有害物を放出しない。

【0007】

従来のSPEFCは、2つのガス拡散電極のアノードとカソードの間に配置された固体ポリマーイオン交換膜を含み、前記したガス拡散電極の各々は通常導電性物質を担持した金属触媒を含む。ガス拡散電極は還元物ガスまたは酸化物ガスのいずれかの反応体ガスと接触している。一方の電極、電解質ポリマー膜及び反応体ガスが接している2つの接点 (3相境界) のそれぞれで電気化学反応が起こる。

【0008】

燃料電池の作動中、水素がアノードを透過し、金属触媒と相互作用すると、電子及びプロトンが発生する。電子は電子ルートを介して導電性材料及び外部回路を通過してカソードまで移動する。一方、プロトンは同時にイオンルートを介してポリマー電解質膜を通過してカソードまで移動する。酸素はカソードの触媒サイトを透過し、カソードで電子を獲得し、プロトンと反応して水を生成する。結局、SPEFCの反応生成物は水と電気である。SPEFCでは、電流はイオン及び電子ルートを介して同時に流れる。SPEFCの効率は、電流に対するイオン及び電子の抵抗率を抑える能力に大きく依存する。

【0009】

イオン交換膜はSPEFCにおいて重要な役割を有する。SPEFCにおいて

、イオン交換膜は2つの機能を有する。すなわち、イオン交換膜は（1）アノードとカソード間でイオンを伝達する電解質として働く、（2）2つの反応体ガス（例えば、O₂ 及びH₂）に対するセパレータとして働く。換言すると、イオン交換膜は良好なプロトン移動膜として働きつつ、燃料電池の性能を低下させるクロスオーバ現象を避けるためには反応体ガスに対する透過性は低くなければならない。このことは、反応体ガスが加圧下にあり、燃料電池を高温で作動させる燃料電池の分野では特に重要である。

【0010】

燃料電池反応体は、電子受容体または電子供与体の性質に基づいて酸化体及び還元体に分類される。酸化体には、純粹酸素、酸素含有ガス（例えば、空気）及びハロゲン（例えば、塩素）が含まれる。還元体には、水素、一酸化炭素、天然ガス、メタン、エタン、ホルムアルデヒド及びメタノールが含まれる。

【0011】

膜の最適なプロトン及び水輸送及び適切な水管理も、効率的に燃料電池を使用するために重大である。膜が脱水されるとプロトン伝導率が低下し、過剰の水が存在すると膜の膨潤及び電極の冠水が起こり得る。上記した状態はいずれも電池の性能を低下させる。

【0012】

多くの分野への可能性があるにもかかわらず、SPEFCは未解決の技術的问题があり、総コストが高いために未だ商品化されていない。SPEFCの商品化を妨害する1つの大きな問題は、現在のところ最先端の膜及び電極アセンブリに固有する制約である。SPEFCを（特に自動車分野で）商業的に実用的なものとするためには、使用される膜は、高い圧力密度を与え、燃料不純物に対する触媒感受性を抑えるために高温(>120°C)で作動させなければならない。こうすると、現場コーチェネレーション（高品質廃熱）のような分野でも使用される。現在の膜は、液体供給ダイレクトメタノール燃料電池において過度のメタノールクロスオーバ（約50~200mA/cm² @ 0.5V）をも示す。このクロスオーバーの結果、燃料効率が低下し、性能レベルが制限される。

【0013】

数種のポリマー電解質膜は、燃料電池中の固体ポリマー電解質として使用するためには何年にも亘って開発されてきた。しかしながら、これらの膜は、液体供給ダイレクトメタノール燃料電池及び水素燃料電池に使用するときにはかなり制限される。現在のところ最も進んでいるSPEFC中の膜は、イオン伝導率、機械的強度、脱水耐性、並びに高温で作動させるための化学的安定性及び燃料不透過性（例えば、メタノールクロスオーバ）の必要要件を有していない。

【0014】

DuPontは、Nafion（登録商標）膜として知られている一連の過フッ素化スルホン酸膜を開発した。Nafion（登録商標）膜は当業界で公知であり、例えば米国特許第3, 282, 875号明細書及び同4, 330, 654号明細書に記載されている。現在のSPEFCの分野では、未強化Nafion（登録商標）膜がイオン交換膜として専ら使用されている。この膜は、Teflon（登録商標）としても公知のテトラフルオロエチレン（TFE）及びビニルエーテルコモノマーから製造される。ビニルエーテルコモノマーをTFEと共に重合すると、溶融加工可能なポリマーが成形される。所望の形状に成形されたら、スルホニルフロリド基をスルホン酸イオン形態に加水分解する。

【0015】

フルオロカーボン成分及びイオン性基は非相溶性である（前者は疎水性で、後者は親水性である）。このために相分離が生じ、よって相互連結した水和イオン「クラスター」が形成される。これらのクラスターの性質によりポリマーの電気化学的性質が決定される。なぜならば、プロトンが1つのイオンクラスターから別のクラスターに動くとプロトンが膜を介して伝導するからである。プロトン流を確保するために、各酸基は、酸基を包囲し、クラスターを形成するために最小量の水を必要とする。酸基濃度が余りに低いと（すなわち、水和が不十分）、プロトン移動が生じない。酸基濃度がより高いと（すなわち、水和レベルが高い）、プロトン伝導率は改善されるが、膜の機械的特性が犠牲になる。

【0016】

膜温度が高いと、膨潤力（浸透圧）が拘束力（フルオロカーボン鎖）よりも大きくなる。こうすると、膜はより高い膨潤状態となるが、最終的には膜の脱水が

促進され得る。過酸化物ラジカルは温度が高くなるにつれてより迅速に形成される。このラジカルは膜を攻撃し、分解する。非常に高い温度(230°C)では、フルオロカーボン相が溶融し、イオン相を溶解させる(Nafion(登録商標)の相逆転)。

【0017】

100°Cを超える温度で燃料電池環境におけるNafion(登録商標)膜の性能を制限するメカニズムは幾つかある。実際、こうした現象は80°Cを超える温度で見られ始める。前記メカニズムには、膜脱水、イオン伝導率の低下、水に対する低いプロトン親和性、(固体ポリマー電解質膜を化学的に破壊する恐れがある)膜中のラジカル形成、TFEの軟化による機械的強度の損失、及び高い燃料透過による寄生ロス(parasitic loss)の増加が含まれる。

【0018】

Nafion(登録商標)膜に関する別の問題は、液体供給ダイレクトメタノール燃料電池で認められ、(出力密度を低下させる)過剰のメタノールが輸送される。メタノールクロスオーバは燃料の利用効率を低下させるだけでなく、酸素カソード性能に悪影響を及ぼし、電池性能を大きく低下させる。

【0019】

Nafion(登録商標)膜/電池は製造コストも高く、そのため未だ商業的に実用化されていない。

【0020】

SPEFCの商品化のためには膜コストを低下させることが重要である。商業的に魅力的なものとするためには、膜コストをSPEFC用Nafion(登録商標)モデルに比して少なくとも1桁下げなければならないと考えられる。

【0021】

別のタイプのイオン伝導性膜として(W. L. Goreから市販されている)Gore-Select(登録商標)が燃料電池用に現在開発されている。Gore-Select(登録商標)膜の詳細は米国特許第5,635,041号明細書、同5,547,551号明細書及び同5,599,614号明細書に記載されている。

【0022】

Goreは、Nafion（登録商標）イオン伝導性溶液を充填したTeflon（登録商標）フルオロポリマー・フィルムから構成される複合膜を開示している。この膜はNafion（登録商標）膜に比べて高いイオン伝導率及び高い寸法安定性を示すと報告されているが、Goreがそれぞれフィルム基体及びイオン交換材料として選択、使用しているTeflon（登録商標）及びNafion（登録商標）材料はSPECにおける作動には適さないことがあり得る。Teflon（登録商標）は80°Cを超える温度で広範囲にわたるクリープを受け、Nafion（登録商標）は同じ温度で膨潤し、軟化する。この結果、膜中に相互連結したチャネルが広がり、特に高温・高圧では性能の劣化が起こる。

【0023】

更に、Gore-Select（登録商標）膜や他の多くのタイプの過フッ素化イオン伝導性膜のコストはNafion（登録商標）と変わらない。なぜならば、これらの膜も高量のNafion（登録商標）及びNafion（登録商標）類似アイオノマーを使用しているからである。

【0024】

コストを下げ、SPECの可能性ある商品化に対する動きのための試みの中で、ポリマー電解質膜燃料電池に使用するためにより安価に製造されるイオン交換膜も研究された。

【0025】

ポリ（トリフルオロスチレン）コポリマーがポリマー電解質膜燃料電池に使用される膜として研究された。例えば、米国特許第5,422,411号明細書参照されたい。

【0026】

Hoechst AGが開発したスルホン化ポリ（アリールエーテルケトン）は欧州特許出願公開第574,891号明細書に記載されている。このポリマーは、1級及び2級アミンで架橋され得る。しかしながら、膜として使用し、ポリマー電解質膜燃料電池において試験すると、中程度の電池性能しか認められない。

【0027】

米国特許第3,528,858号明細書及び同第3,226,361号明細書に記載されているようなスルホン化ポリ芳香族を主成分とする系も、S P E F C用膜材料として研究された。しかしながら、この材料は耐薬品性及び機械的性質に欠けるので、そのS P E F C分野での使用が制限される。

【0028】

スルホン化ポリ（フェニレンオキシド）を単独でまたはポリ（フッ化ビニリデン）と混合して含む固体ポリマー膜も研究された。これらの膜は国際特許出願公開第97/24777号明細書に記載されている。しかしながら、前記膜は過酸化物ラジカルによる分解を受けやすいことが知られている。

【0029】

燃料電池のような電気化学分野において固体ポリマー電解質膜を高温(>100°C)で使用することに固有する問題及び制約は、当業界の公知のポリマー電解質膜により解決されていない。特に解決されていない問題は、特に高い作動温度で、高いイオン伝導率及び高い機械的強度を維持しながら、脱水及び他の形態の分解を阻止することである。そのため、S P E F Cの商品化は実現していない。

【0030】

高い脱水耐性、高い機械的強度及び少なくとも約100°C、より好ましくは少なくとも約120°Cの温度に対する安定性を有する改善された固体ポリマー電解質膜の開発が非常に望まれている。

【0031】

水素またはメタノール燃料電池に使用するのに適しており、現在使用され得る膜に比べて経済的に選択される、上記特性を有する膜を開発することも非常に望まれている。前記膜が開発されると、各種の広範囲の軍事及び商業分野でのS P E F Cの使用が促進され、産業及び環境にとって有利である。

【0032】

(発明の要旨)

本発明は、当業界で公知の膜に比して非常に高い温度及び圧力で作動し得る新

規な固体ポリマー電解質膜を提供する。前記膜を製造する方法も提供する。開発された膜の製造方法は低コストで改善された性能を示す。

【0033】

本発明の主目的は、高いイオン伝導率、高い脱水耐性、高い機械的強度、酸化及び加水分解中の化学的安定性、寄生ロスを抑制する低いガス透過性及び高温・高压での安定性を有する改良された固体ポリマー電解質膜（SPEM）を提供することにある。

【0034】

本発明の別の目的は、ゼロに近づく電子伝導率及び寸法安定性を有し、乾燥及び湿潤状態で非脆性である改良された固体ポリマー電解質膜を提供することにある。

【0035】

本発明の別の目的は、ダイレクトメタノール燃料電池で使用するときにメタノールクロスオーバーに対して耐性を示す改良された固体ポリマー電解質膜を提供することにある。

【0036】

本発明の更に別の目的は、SPEFCを商品化し得るように固体ポリマー電解質膜の総製造コストを低下させることにある。

【0037】

本発明の更なる目的は、前記固体ポリマー電解質膜を製造するために使用され得る方法を提供することにある。

【0038】

本発明の別の目的は、新規な基体ポリマー及びイオン伝導性材料、及びその新規な組合せを提供することにある。

【0039】

本発明の更に別の目的は、少なくとも約100°C、好ましくは少なくとも約150°C、より好ましくは少なくとも約175°Cの温度に対して実質的に安定なSPEMを提供することにある。

【0040】

燃料電池に使用するのに適した高性能SPEMが、多孔質ポリマー基体にイオン伝導性材料を相互貫入させて複合膜を形成することにより製造され得る。この複合イオン伝導性膜は、基体ポリマーの強度及び熱安定性並びにイオン伝導性材料の優れたイオン伝導率の両方を示す。

【0041】

本発明の複合SPEMは、イオン伝導性材料を相互貫入させた多孔質ポリマー基体ポリマーからなる。

【0042】

本発明はまた、新規な基体及び新規な基体／イオン伝導性材料の組合せをも提供する。これらの材料は、広範囲の作動条件及び／または分野で有用な膜を製造するために適応され、組合せられ得る。

【0043】

好ましい基体ポリマーは、市販されている低コスト出発ポリマーから、たとえ薄くても（好ましい実施態様では、約1ミル未満）高い強度、優れたクリーズ／クラック耐性及び高い引裂強度を有する薄くて実質的に欠陥のないポリマーフィルムに容易に合成される。好ましい基体ポリマーは、酸、塩基、フリーラジカル及び溶媒（すなわち、メタノール）に対して実質的に化学的に安定であり、約50～300°Cの温度で熱的／加水分解的に安定である。好ましい基体ポリマーは、非常に優れた機械的特性（約2,500psiを大きく超える引張特性、約100%を大きく下回る破断点伸び）、寸法安定性、たとえ高温・高圧でも（メタノール、水蒸気、酸素及び水素に対する）バリヤー特性、及び優れた厚みの均一性（±0.2ミルが好ましい）を有する。好ましい実施態様では、基体ポリマーは少なくとも約100°Cの温度に対して熱的／加水分解的に安定である。

【0044】

好ましいポリマー基体は、10～2000Å、より好ましくは500～1000Åを有する孔径及び約40～90%の多孔率を有する。

【0045】

本発明の幾つかの好ましい実施態様では、SPEMの基体ポリマーは、ポリベンザゾール（P B Z）またはポリアラミド（P A R、またはK e v l a r（登録

商標)) ポリマーのようなリオトロピック液晶ポリマーからなる。好ましいポリベンザゾールポリマーには、ポリベンゾオキサゾール (PBO) 、ポリベンゾチアゾール (PBT) 及びポリベンゾイミダゾール (PBI) ポリマーが含まれる。好ましいポリアラミドポリマーには、ポリパラフェニレンテレフタルイミド (PPTA) ポリマーが含まれる。

【0046】

他の好ましい実施態様では、SPEMの基体ポリマーは熱可塑性もしくは熱硬化性芳香族ポリマーからなる。好ましい芳香族ポリマーには、ポリスルホン (PSU) 、ポリイミド (PI) 、ポリフェニレンオキシド (PPO) 、ポリフェニレンスルホキシド (PPSO) 、ポリフェニレンスルフィド (PPS) 、ポリフェニレンスルフィドスルホン (PPS/SO₂) 、ポリパラフェニレン (PPP) 、ポリフェニルキノキサリン (PPQ) 、ポリアリールケトン (PK) 及びポリエーテルケトン (PEK) ポリマーが含まれる。

【0047】

好ましいポリスルホンポリマーには、ポリエーテルスルホン (PES) 、ポリエーテルエーテルスルホン (PEES) 、ポリアリールスルホン、ポリアリールエーテルスルホン (PAS) 、ポリフェニルスルホン (PPSU) 及びポリフェニレンスルホン (PPSO₂) ポリマーが含まれる。好ましいポリイミドポリマーには、ポリエーテルイミドポリマー及びフッ素化 (5員環) ポリイミドが含まれる。好ましいポリエーテルケトンポリマーには、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 、ポリエーテルケトンーケトン (PEKK) 、ポリエーテルエーテルケトンーケトン (PEEKK) 及びポリエーテルケトンエーテルケトンーケトン (PEKEKK) ポリマーが含まれる。

【0048】

本発明の燃料電池に使用される好ましいイオン伝導性ポリマーは、市販されている低コスト出発ポリマーから容易にスルホン化または合成され、長時間に亘って沸騰水 (100°C) または水性メタノール (> 50%) 中に膨潤され得るがほぼ不溶性である。

【0049】

好ましいイオン伝導性ポリマーは、たとえ高温・高圧でも低いメタノール透過性（低いメタノール拡散度及び溶解度）を有し、酸及びフリーラジカルに対して実質的に化学的に安定であり、少なくとも約100°Cの温度に対して熱的／加水分解的に安定である。好ましいイオン伝導性ポリマーは、>1.0 m e q/g—乾燥膜（好ましくは1.5～2.0 m e q/g—乾燥膜）のイオン交換容量（I E C）を有し、高いイオン伝導性（好ましくは約0.01～約0.5 S/cm、より好ましくは約0.1 S/cm以上、または<10Ωcmの抵抗率）を有する。

【0050】

好ましいイオン伝導性ポリマーは容易にフィルムに流延及び／またはポリマー基体に膨潤される。前記膜は、好ましくは少なくとも約100°Cの温度を超えても、耐久性であり、実質的に欠陥を持たず、寸法安定性（湿潤から乾燥への寸法変化は約20%未満）を有する。特に好ましいイオン伝導性ポリマーは、少なくとも約5000時間（自動車）の燃料電池（すなわち、H₂ / O₂、メタノール）内での作動に耐える能力を有する。

【0051】

本発明の1つの好ましい実施態様では、SPEMのイオン伝導性材料はスルホン化、ホスホン化またはカルボキシル化されたイオン伝導性芳香族ポリマーまたは過フッ素化アイオノマーからなる。例えば、前記イオン伝導性材料は上記した熱硬化性もしくは熱可塑性芳香族ポリマーの少なくとも1つのスルホン化誘導体からなり得る。前記イオン伝導性材料はポリベンザゾールまたはポリアラミドポリマーのスルホン化誘導体からなり得る。

【0052】

別の実施態様では、本発明のSPEMのイオン伝導性材料は非芳香族ポリマー、例えば過フッ素化アイオノマーからなる。好ましいアイオノマーには、カルボキシル、ホスホニルまたはスルホニル置換された過フッ素化ビニルエーテルが含まれる。

【0053】

本発明で使用される他の好ましいイオン伝導性材料には、ポリスチレンスルホ

ン酸（PSSA）、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸（PVPA）、ポリビニルホスホン酸（PVCA）、ポリビニルカルボン酸（PVCA）及びポリビニルスルホン酸（PVSA）ポリマー、並びにそれらの金属塩が含まれる。

【0054】

本発明で使用される基体ポリマー及びイオン伝導性ポリマーは、置換されても未置換でもよく、上記したポリマーのホモポリマーまたはコポリマーであり得る。未置換モノマーの代表的な式は、発明の詳細な説明の欄の最後の表に見つけることができる。

【0055】

本発明に記載した基準に従って適当な基体ポリマー及びイオン伝導性材料を選択後、本発明の膜を製造するための好ましい方法は、イオン伝導性材料を可溶化するステップ、基体ポリマー膜を作成するステップ、膜を水で膨潤させるステップ、水膨潤膜の溶媒を交換するステップ、溶媒膨潤基体に、多孔質基体ポリマーのミクロインフラストラクチャーにイオン伝導性材料を実質的に相互貫入するように溶液溶浸を介してイオン伝導性材料を膨潤させるステップを含む。溶媒を蒸発させ、乾燥させると、微孔質基体は、基体ポリマーのミクロインフラストラクチャー内のイオン伝導体を固定して圧潰する。後膨潤ステップは、複合膜の引張り乾燥、延伸及びホットプレスを含み得る。基体は機械的及び化学的安定性を与え、イオン伝導性材料は高いフラックスプロトンパスを与える。SPEMはまた、燃料電池を使用する際に燃料（H₂、O₂ 及びメタノール透過）に対するバリアーとしても働く。

【0056】

本発明の膜を製造するための別の好ましい方法は、共通の溶媒中で多孔質基体ポリマー及びイオン伝導性材料の混合物を調製するステップ及び前記混合物から複合膜を流延するステップを含む。前記方法のための好ましい溶媒には、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-Z-ピロリジノン（NMP）、硫酸、リン酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸（PPA）及びメタンスルホン酸（MSA）が含まれる。PPA/MSAが、PBO/PP

SUの基体ポリマー及びイオン伝導性材料の組合せに対する好ましい溶媒である。

【0057】

本発明の膜を製造するための別な方法は、多孔質基体ポリマーとイオン伝導性材料の混合物を調製するステップ及び前記混合物から直接複合フィルムを押出するステップを含む。

【0058】

本発明の膜を製造するための更に別な方法は、基体ポリマーの孔をスルホン化剤でスルホン化するステップを含む。

【0059】

本発明の膜は、燃料電池、電子デバイス、膜を使用する水電気電解、クロロアルカリ電気分解、透析または電気透析、浸透気化或いはガス分離のためのシステムを含めた多種多様の電気化学デバイスに使用される。

【0060】

本発明の上記した及び他の目的、特徴及び作用効果は、以下の記載及び添付する請求の範囲の記載を参照するとより良く理解されるであろう。

【0061】

(詳細な説明)

本発明の複合膜は、従来の固体ポリマー電解質膜、特にNaflon(登録商標)及び他の類似膜(例えば、Gore-Select(登録商標))の欠点を解決するように設計されている。

【0062】

本発明は、改良された出力密度及び水素燃料中の一酸化炭素に対して低い感受性を有する、比較的安価な複合固体ポリマー電解質膜(SPEM)を提供する。

本発明はまた、Naflon(登録商標)膜を含む燃料電池の効率を制限する水管理の問題も軽減する。

【0063】

本発明の複合膜は各種分野で使用され得る。前記分野には、極性に基づく化学分離、電気分解、燃料電池及びバッテリー、浸透気化、逆浸透ー水精製、ガス分

離、透析分離、工業的電気化学（例えば、クロロアルカリ製造及び他の電気化学的分野）、水分解(water splitting)及びその後の廃水溶液からの酸及び塩基の回収、超酸触媒としての使用、酵素固定化における培地としての使用、または一般的なバッテリー中の電極セパレータとしての使用が含まれるが、これらに限定されない。

【0064】

本発明の複合SPEMは、イオン伝導性ポリマーを相互貫入させた多孔質ポリマー基体を含む。多孔質ポリマー基体は、イオン導電性材料（例えば、ポリマー）に対する機械的、熱的、化学的及び酸化的に耐久性の支持体として働く。非常に高いイオン交換容量（IEC；>2.0 meq/g）を有するイオン導電性ポリマー（ICP）が本発明のSPEM中に使用され得る。なぜならば、ICPの強度特性は膜の機械的一体性のために必要でないからである。前記したイオン交換ポリマーは、代表的なNafion（登録商標）及びNafion（登録商標）類似材料よりも高いスルホン化度を有しており、それに対応して高いイオン伝導度を有する。

【0065】

多孔質ポリマー基体の特徴は、実質的に均一で、不变の寸法を有するチャネルのミクロインフラストラクチャーにある（T_gは使用温度よりも高い）。すなわち、基体材料は、作動温度が基体のT_gよりも低いので流動性でない。イオン伝導性材料は多孔質ポリマー基体のミクロインフラストラクチャーに実質的に相互貫入する。非常に薄く作成することができるこの構成により、膜を横断する効率的なプロトン輸送が促進され、水管理の問題が最小限に抑えられる。その結果、起これり得る膜脱水、寄生ロス及びイオン伝導率の低下が実質的に防止され得る。

【0066】

好ましくは、熱的に安定な完全芳香族ポリマーが本発明の複合膜を製造するために使用されるが、各種要件、すなわち低コスト、高いイオン伝導率、電子絶縁性、燃料電池での使用に際し高温・高圧での燃料（H₂、O₂、メタノール）不透過性、酸、塩基及びフリーラジカルに対する化学的耐性、燃料電池の作動温度を超えるT_g（少なくとも約175°Cが好ましい）、作動中の最小の水輸送率、

高温・高圧での作動中の破壊または破裂に対する耐性、及び高い作動温度でのイオン伝導率の維持、を満たす材料が通常使用され得る。

【0067】

本発明のSPEMに適した基体ポリマー及びイオン伝導性ポリマーの選択基準を以下に記す。好ましい基体ポリマー及びイオン伝導性ポリマーの構造は本セクションの最後の表に記載されている。

【0068】

好ましい基体ポリマーは、市販されている安価な出発ポリマーから薄くて実質的に欠陥のないポリマーフィルムに容易に合成される。前記したポリマーフィルムは、たとえ薄くても（好ましくは、約1ミル未満）高い強度、卓越したクリーズ／クラック耐性及び高い引裂強度を有する。好ましい基体ポリマーは、酸、塩基、フリーラジカル及び溶媒（例えば、メタノール）に対して実質的に化学的耐性であり、約50～300℃の温度で熱的／加水分解的に安定である。好ましい基体ポリマーは、優れた機械的特性（約2,500psiを大きく超える引張特性、約100%を大きく下回る破断点伸び）、寸法安定性、たとえ高温・高圧でも（メタノール、水蒸気、酸素及び水素に対して）バリヤー特性、及び優れた厚さの均一性（好ましくは、±0.2ミル）を有する。好ましい実施態様では、基体ポリマーは少なくとも約100℃の温度に対して熱的／加水分解的に安定である。

【0069】

好ましいポリマー基体は、10～2000Å、より好ましくは500～1000Åの孔径及び約40～90%の多孔率を有する。

【0070】

本発明の幾つか的好ましい実施態様では、SPEMの多孔質ポリマー基体はリオトロピック液晶ポリマー、例えばポリベンザゾール（P B Z）またはポリアラミド（P A RまたはK e v l a r（登録商標））ポリマーからなる。好ましいポリベンザゾールポリマーには、ポリベンゾオキサゾール（P B O）、ポリベンゾチアゾール（P B T）及びポリベンゾイミダゾール（P B I）ポリマーが含まれる。好ましいポリアラミドポリマーには、ポリパラフェニレンテレタルアミド

(P P T A) ポリマーが含まれる。上記したポリマーの構造を表4に示す。

【0071】

他の好ましい実施態様では、S P E Mの多孔質ポリマー基体は熱可塑性または熱硬化性芳香族ポリマーからなる。この種の芳香族ポリマーの好ましいものには、ポリスルホン (P S U)、ポリイミド (P I)、ポリフェニレンオキシド (P P O)、ポリフェニレンスルホキシド (P P S O)、ポリフェニレンスルフィド (P P S)、ポリフェニレンスルフィドスルホン (P P S / S O₂)、ポリパラフェニレン (P P P)、ポリフェニルキノキサリン (P P Q)、ポリアリールケトン (P K) 及びポリエーテルケトン (P E K) ポリマーが含まれる。

【0072】

好ましいポリスルホンポリマーには、ポリエーテルスルホン (P E S)、ポリエーテルエーテルスルホン (P E E S)、ポリアリールスルホンポリアリールエーテルスルホン (P A S)、ポリフェニルスルホン (P P S U) 及びポリフェニレンスルホン (P P S O₂) ポリマーが含まれる。好ましいポリイミドポリマーには、ポリエーテルイミドポリマー及びフッ素化ポリイミドが含まれる。好ましいポリエーテルケトンポリマーには、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリエーテルケトンケトン (P E K K)、ポリエーテルエーテルケトンケトン (P E E K K) 及びポリエーテルケトンエーテルケトンケトン (P E K E K K) ポリマーが含まれる。上記したポリマーの構造を表5及び6に示す。

【0073】

より好ましくは、多孔質基体ポリマーはP B OまたはP E Sポリマーからなる。最も好ましくは、多孔質基体ポリマーは、ポリ(ベンゾビスオキソゾール)のようなP B Oポリマーからなる。

【0074】

前記P B Oポリマーは、規則ポリマーと総称される比較的新しい種類のポリマー材料の1つである。その硬質棒状分子構造により、P B Oは液晶溶液を形成し、そこから非常に強い剛性ファイバ及びフィルムが加工されている。F o s t e r-M i l l e rが、多数の高性能用途、例えば超高速飛行機やスペースシャトルに使用される微孔質高強度高モジュラス熱安定性フィルムにP B Oを加工する

画期的な方法の開発を提唱した。

【0075】

乾燥（完全に圧潰している）形態のとき、PBOポリマーは高い強度及び寸法安定性、優れたガスバリヤー性、優れたクリーズ／クラック耐性、優れた引裂強度、並びに優れた熱的／加水分解的温度安定性（>300°C）という特性を有する。

【0076】

フィルム形成方法は、ポリリン酸中のPBOポリマー溶液を一連の構造変化にかけて最終製品形態とする幾つかの操作を含む。PBO製品を製造するための1つの基本的方法は、基体ポリマー溶液（ポリマー及び酸溶媒）を押し出し、凝固して分子構造を固定し、洗浄して酸溶媒を除去し、（高温で）乾燥して交換した水を除去し、ポリマーを最終製品に圧密化することを含む。

【0077】

1つの特に好ましい実施態様では、PBOフィルムを、例えば援用により本明細書に含まれるとする米国特許第4,939,235号明細書、同第4,963,428号明細書及び同第5,288,529号明細書に記載されている吹込方法により押し出し、多軸配向する。多軸配向の程度は5～65°の±θの間であり得、22～30°の配向が好ましい。

【0078】

複合膜の製造中に、基体フィルムが離層したり、不十分量のイオン伝導性ポリマーしか多孔質基体内部へ膨潤されなかったり及び／または所望により適切な結合のためにイオン伝導性ポリマーの平滑な外層が維持できなかったりするならば、これらの問題は、基体への膨潤中にイオン伝導性ポリマー溶液を加熱することにより（溶液の粘度が低下し、基体の孔を膨潤する）、余り配向していないフィルムを使用することにより（より多くのイオン伝導性ポリマーが基体に膨潤し、バブルポイントが低下する）解決することができる。

【0079】

基体ポリマーの加工システムには、ハイドリック(hydraulic) フラスコ、押出装置、逆回転ダイ(CRD)、多孔質リング、水洗タンク／圧潰シェッド及びフィ

ルム巻取りシステムが含まれる。1つの実施態様では、巻取りシステムは4" 直径スプーラーに沿って3" 多孔質サイジングリング及び6" 直径巻取りローラーを含む。多数のC R D及び環状配置を使用することができる。

【0080】

湿潤フィルム厚さ、乾燥フィルム厚さ、延伸比、膨張比、フィルムの全品質（脈、薄い斑点、空隙、クラック等）及び押出システム設定についての情報をを集め、記録した。

【0081】

各押出ランからのPBOフィルムの（湿潤及び乾燥）サンプルの、引張強度、引張モジュラス、バブルポイント、孔径分布、総孔容量及び平均孔径、ガス蒸気（H₂O、O₂）透過率、ポリマー中の亜鉛金属レベルを試験した。

【0082】

ダイ間隙が小さいと、押出中の剪断が大きくなり、その結果PBOフィルム中の脈（欠陥）は少ない。膨張率が高くても、改良されたフィルムが得られる。また、ダイ間隙が小さく且つ膨張率が高いと、ダイ回転による追加の剪断の問題を生ずることなくPBOフィブリル配向が高くなる（ただし、振り応力はわずかに増加する）。

【0083】

凝固段階で、液体一固体相転移は、非溶媒（水）をPBO溶液に拡散させることにより誘発される。この相転移サイクル中に、固体の最終構造が確立される。PBOファイバ及びフィルムの凝固段階で形成された構造は直径80～100Åの高配向ミクロファイバの相互連結網状構造であったと考えられる。前記フィルムは、高い引張特性を生じさせるために張力下で乾燥させた。乾燥過程で、PBOフィルム中のミクロファイバ間の空間中に存在する微孔は実質的に収縮され、乾燥加熱処理したPBOフィルムの場合寸法が数千Å（例えば2000Å）から10Å未満に低下する。最終的な孔径は使用した加熱処理方法に大きく依存する。

【0084】

しかしながら、本発明の多孔質ポリマー基体を形成する際に、網状構造から水

を乾燥させる代わりに水を所望のイオン伝導性材料で置換する。

【0085】

高性能P E O燃料電池膜が、水膨潤P B Oフィルムの内部孔にイオン伝導性ポリマー、例えばN a f l o n（登録商標）またはポリエーテルスルホンポリスルホン酸の濃厚もしくは希釈溶液を相互貫入させることにより製造され得ることが知見された。例えば、凝固P B Oフィルムに予めN a f l o n（登録商標）を溶浸させた後、フィルムの孔（及び表面上の膜）内のN a f l o n（登録商標）領域は多孔質P B O膜基体により支持された高イオン伝導性のゼラチン状N a f l o n（登録商標）膜を形成する。前記S P E Mは、P B Oの強度及び熱安定性並びに水膨潤N a f l o n（登録商標）コポリマーの優れたイオン伝導率を示す。

【0086】

高温で膜がもろくて軟化するといったN a f l o n（登録商標）でよく見られる欠陥は、圧縮に対抗して支持体に対するP B O基体により解消され、同時に十分に多孔度が与えられ、それにより高いプロトン輸送を可能にする十分な水含量が得られる。好ましい実施態様では、基体は約40～約90容量%、好ましくは約70～約80容量%のイオン伝導性ポリマーを含む。

【0087】

P E Sは、高温(>175°C)で長期間安定性を示す高い使用温度非晶質熱可塑性樹脂である。微孔性P E S基体は、上記した従来のN a f l o n（登録商標）膜に固有の問題点を解決するために使用することができる新規な種類の高性能燃料電池膜である。

【0088】

P E Sは、米国ジョージア州A l p h a r e t t aに所在のAmano Pe r f o r m a n c eから大量に低コストで容易に入手可能であり、現在可能な温度及び圧力よりもはるかに高い温度及び圧力（約175°Cを超える温度及び約100 p s iを超えるガス圧が可能）で十分に機能を発揮するために必要な複数の所望特性を示す。

【0089】

本発明のS P E Mで使用される微孔質P E Sフィルムは、一般的なフィルム流

延方法により製造され得るか、または適当な業者から直接購入することができる。他の好適な基体ポリマーと同様に、1つの好ましい実施態様では、PESを適当な水混和性溶媒に所望濃度まで溶解する。最小厚さ（好ましくは、約1ミル未満）のフィルムが製造されるようにPESの重量%を選択する。次いで、PES溶液をガラスプレート上で流延して、例えば約0.5ミル厚さのフィルムを形成する。プレートを水中に浸漬すると、ポリマーは凝固し、溶媒が滲出して、水膨潤状態の微孔質基体膜が形成される。次いで、水膨潤PES基体膜の微孔空隙にイオン伝導性ポリマーを溶媒交換法を用いて導入すると、複合膜が形成される。或いは、膜をまず乾燥し、次いで真空を用いてイオン伝導性溶液を溶浸して、気泡を除去し、孔をNafion（登録商標）で充填する。膜を本明細書に記載の押出方法により製造してもよい。

【0090】

本発明で使用するための好ましいイオン伝導性ポリマーは、市販されている安価な出発ポリマーから容易にスルホン化または合成され、長時間で沸騰水（100°C）または水性メタノール(>50%)中に膨潤するが殆ど溶解しない。好ましいイオン伝導性ポリマーは、たとえ高温・高圧でも限られたメタノール透過量（限られたメタノール拡散度及び溶解度）を有し、酸及びフリーラジカルに対して実質的に化学的に安定であり、少なくとも約100°Cの温度に対して熱的／加水分解的に安定である。好ましいイオン伝導性ポリマーは、>1.0 meq/g一乾燥膜（好ましくは1.5~2.0 meq/g）のイオン交換容量（IEC）を有し、高度にイオン伝導性（好ましくは約0.01~約0.5 S/cm、より好ましくは約0.1 S/cm以下、または<10Ωcmの抵抗率）を有する。好ましいイオン伝導性ポリマーは、容易にフィルムに流延及び／またはポリマー基体に膨潤される。前記フィルムは耐久性を有し、実質的に欠陥がなく、たとえ少なくとも約100°Cの温度を超えて寸法安定性（湿潤から乾燥への寸法変化が約20%未満）である。好ましいイオン伝導性ポリマーは、燃料電池（すなわち、H₂/O₂、メタノール）において少なくとも約5000時間（自動車）の作動に耐えることができる。

【0091】

好ましいイオン伝導性ポリマーは、フリーラジカルに対して実質的に化学的に安定である。架橋するかまたは添加剤を使用しても、過酸化物安定性を付与また増強させることができる。

【0092】

過酸化物 (H_2O_2) スクリーニング試験を、促進燃料電池寿命試験として用いる。この試験は、水性イオン伝導性膜を過酸化物／鉄溶液に $68^\circ C$ で 8.0 時間接触させることにより長時間の燃料電池作動を模倣している。これらの条件下で、攻撃的なハイドロペルオキシド ($HO\cdot$) ラジカルが生ずる。前記ラジカルは通常の H_2/O_2 燃料電池作動中に形成され、主たる膜分解メカニズムである。

【0093】

本発明の S P E M のイオン伝導性成分内のラジカル捕獲剤として使用することができるポリマー添加剤も評価した。この添加剤の例には、(Ciba Geigy から市販されている) Irganox 1135 及び (Hampshire から市販されている) DTTDP が含まれる。更に、イオン伝導性成分ポリマーを、膜分解を遅らすために加熱して架橋することもできる。

【0094】

本発明の 1 つの好ましい実施態様では、S P E M のイオン伝導性材料はスルホン化 (SO_3H)、ホスホン化 ($PO(OH)_2$) またはカルボキシリ化 ($COOH$) 芳香族ポリマーからなる。ホスホネートの例については、Solid State Ionics, 97, 177-186 (1997) を参照されたい。カルボキシリ化固体ポリマー電解質の例については、Solid State Ionics, 40:41, 624-627 (1990) を参照されたい。例えば、前記イオン伝導性材料は上記した熱硬化性もしくは熱可塑性芳香族ポリマーの少なくとも 1 つのスルホン化誘導体からなり得る。前記イオン伝導性材料はポリベンザゾールまたはポリアラミドポリマーのスルホン化誘導体からなり得る。

【0095】

別の実施態様では、本発明の S P E M のイオン伝導性材料は過フッ素化アイオノマーのような非芳香族ポリマーからなる。好ましいアイオノマーには、カルボ

キシルー、ホスホニルーまたはスルホニル置換された過フッ素化ビニルエーテルが含まれる。

【0096】

本発明で使用される他の好ましいイオン伝導性材料には、ポリスチレンスルホン酸 (PSSA)、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸、ポリビニルホスホン酸 (PVPA)、ポリビニカルボン酸 (PVCA) 及びポリビニルスルホン酸 (PVSA) ポリマー、並びにそれらの金属塩が含まれる。

【0097】

より好ましくは、前記イオン伝導性材料は、ポリフェニルスルホン (PPSU)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリイミド (PI)、ポリフェニレンスルホキシド (PPSO) 及びポリフェニレンスルフィドースルホン (PPS/SO₂) のスルホン化誘導体からなる。これらのポリマー及び他の好ましいポリマーを表7に示す。

【0098】

イオン伝導性ポリマーを基体ポリマーの孔へ容易に相互貫入させるために、疎水性部分及び親水性部分を有する界面活性剤を基体ポリマーの孔へのイオン伝導性ポリマーの相互貫入を促進する際に使用してもよい。前記界面活性剤は当業界で公知であり、その中には（ペンシルバニア州フィラデルフィアに所在の Rohm & Haas から市販されている） Triton X-100 が含まれる。

【0099】

本発明の複合膜を製造する際に相溶化剤を使用してもよい。本明細書中、「相溶化剤」は、さもなければ混合しにくい2つ以上のポリマーの混合を助ける物質を指す。その例には、各成分の結合セグメントを含むブロックコポリマーが含まれる。この中には、基体及び／またはイオン導電性ポリマー成分が含まれる。

【0100】

本発明のSPEM及び方法を、基体ポリマー及びイオン伝導性ポリマーの特定組合せを用いて説明する。しかしながら、本発明が特定の基体ポリマーまたはイオン伝導性材料の使用に限定されると解釈されるべきではない。むしろ、本発明は、本明細書に記載の基準を満たす基体ポリマー及びイオン伝導性材料に対して

適當である。

【0101】

イオン伝導性ポリマーを相互貫入させた基体ポリマーを提供することにより、本発明の固体ポリマー電解質膜を製造するための幾つかの新規な各種方法が開発された。各方法は、従来のNafion（登録商標）（または、Nafion（登録商標）類似）膜の製造方法に比して安価であり、より効率的である。これらの方法は、多孔質基体膜にイオン伝導性材料を膨潤させること、共通溶媒から複合膜を流延すること、及び適当な基体ポリマーの孔をスルホン化して本発明の複合SPEMを形成することを含む。

【0102】

第1の方法では、本発明の複合SPEMを使用する明確な利点を立証するために適当なイオン交換材料の例としてNafion（登録商標）を使用する。

【0103】

まず、所望の孔径及び孔の量を有する多孔質膜を適当な基体ポリマー、例えばPESまたはPBSを用いて作成する。上記した膜を作成するために流延または押出方法を使用する。次いで、多孔質基体ポリマー膜の孔にICP、例えば可溶化Nafion（登録商標）イオン伝導性ポリマーを相互貫入させる。次いで、Nafion（登録商標）を相互貫入させた多孔質膜を希酸中に浸漬して、不溶性遊離スルホン酸形態のNafion（登録商標）を微孔内には高イオン伝導性ゲルとして、膜表面上には薄膜として放出する。可撓性、耐圧性で高いTgを有する多孔質基体により、たとえ175°C（PESのTgは220°C、PBOはTgを持たない）を超える温度でもイオン伝導体膜の薄膜に対して及びNafion（登録商標）充填微孔に対して破壊及び圧潰耐性が付与される。

【0104】

複合膜の多孔率は、実質的に均一の寸法（好ましくは、 \leq 約1000Å）を有する多数の孔（好ましくは、微孔）を含む膜が作成されるように溶液中のイオン伝導性材料の重量%を変化させることにより膨潤過程で制御される。

【0105】

Nafion（登録商標）117及び本発明のSPEMの物理的化学的特性の

比較を下表1に示す。

【0106】

【表1】

表1

| 特性 | Nafion TM 117 | 本発明のSPEM |
|--|--------------------------|--------------------------------|
| 潤滑厚さ(ミル) | 6-8 | ~0.1-~5.0 好ましくは<~0.1 |
| H ⁺ 耐性(Ω-cm) | 10.0 | ~5.0-~100.0 好ましくは<~10.0 |
| 破断点引張り(psi) | 2500-2700 | ~2500-~50,000 好ましくは>~10,000 |
| 破断点伸び(%) | 110-130 | ~5-~20 好ましくは<~15 |
| 含水量(%) (膜の乾燥重量基準) | 35-40 | ~20-~100 好ましくは<~50 |
| イオン交換容量 (meq/g-乾燥SPE) | 0.8-1.0 | ~0.2-~2.0 好ましくは~1.5-~2.0 |
| メタノール透過量(cm ³ -秒) | 0.01 | 好ましくは<<~0.01 |
| H ₂ 透過量 (cm ³ -ミル/ft ² hr-atm) | 600 | ~60-~600 好ましくは~600 |
| O ₂ 透過量 (cm ³ -ミル/ft ² hr-atm) | 330 | ~30-~330 好ましくは~330 |
| 流体力学的H ₂ O透過量 (cm ³ -ミル/ft ² hr-atm) | 50 | ~5-~50 好ましくは~50 |
| 電気浸透的H ₂ O透過量 (cm ³ -ケロン) | 7.5×10 ⁻¹ | - |
| 熱的/加水分解的安定性の 最低温度(℃) | ~100 | ~100-~175 好ましくは~150 |
| 寸法安定性: (膜の乾燥-湿潤膨張) | <20% | 0-~20% 好ましくは<~20% |
| アイオノマー分解: (促進寿命試験) | <10% | 0-~20% 好ましくは<~10% |
| 化学的安定性: 酸化及び加水分解(有効寿命,時) | 20,000 | ~250-~5000 |
| クリーズ/クラック (水和または乾燥状態での 5折りに耐える能力) | 合格 | 合格 |
| 引裂強度 (水和または乾燥状態での 引裂きに耐える能力) | 合格 | 合格 |
| *100°C H ₂ O中に1時間浸漬して水和した膜 | | |

【0107】

1つの好ましい実施態様では、基体ポリマーを適当な水混和性溶媒中に所定濃度まで溶解する。溶液中の基体ポリマーの重量%は、最小厚さ(好ましくは、<1ミル)を有するフィルムが作成されるように選択される。次いで、基体ポリマー溶液をガラスプレート上に流延して、~0.5ミル厚さのフィルムを形成する

。水中にプレートを浸漬すると、ポリマーは凝固し、溶媒が滲出して、水膨潤状態の微孔質基体膜が形成される。次いで、水膨潤基体膜の微孔空隙にNafion（登録商標）（または、他のイオン伝導性ポリマー）を溶媒交換方法を用いて導入すると、複合膜が形成される。或いは、前記膜をまず乾燥し、次いで真空を用いてNafion（登録商標）溶液を溶浸して、気泡を除去し、気孔にNafion（登録商標）を充填する。前記膜を、本明細書に記載の抽出方法により製造してもよい。

【0108】

本発明の第2の好ましい実施態様では、イオン伝導性材料を含む多孔質基体ポリマー膜は、基体ポリマー及びイオン伝導性材料を適當濃度含有する共通溶液から膜を流延することによっても製造することができる。イオン伝導体の重量%／基体の重量%は、所望の最終厚さ、イオン伝導性ポリマーの容量%及び使用する特定ポリマーに依存して決定される。ある場合には、前記方法により、イオン伝導性ポリマーのドメインサイズが予め形成した多孔質基体膜を膨潤して製造した複合膜に比して小さく、均一である複合膜が製造され得る。この方法では、膜中の孔径及び孔の量が各成分の濃度を調節することにより容易にコントロールすることができる。溶液の重量%は所望の複合物が得られるように調節される。1つの実施態様では、イオン伝導性ポリマー溶液は、スルホネート塩形態のイオン伝導性ポリマーを熱アルコール／水混合物（例えば、DuPont製5% Nafion 1100 EW溶液）中に溶解して調製され得る。

【0109】

好ましい補助溶媒には、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-Z-ピロリジノン（NMP）、硫酸、リン酸、クロロスルホン酸、ポリリン酸（PPA）及びメタンスルホン酸（MSA）が含まれるが、これらに限定されない。PPA/MSAが、PBO/PPSUの基体ポリマー及びイオン伝導性材料の組合せに対する好ましい溶媒である。

【0110】

本発明の第3の好ましい実施態様では、基体ポリマーを化学的にスルホン化し

てその場でスルホン化複合体を製造する。このコンセプトは多数の技術を必要とする。多孔質ポリマーフィルムを製造するために各種方法が存在するが、多くの方法ではポリマーを水混和性溶媒に溶解させている。次いで、流延したてのフィルムを水に浸漬して、ポリマーを溶液から沈殿させる。この溶媒及びポリマーの相分離により、溶媒が水から滲出されるにつれて多孔質網状構造が形成される。例えばPBO基体ポリマーが形成されるが、同様に多数のポリマーも製造され得る。ポリマーをスルホン化するための1つの典型的な方法は、(特に高温で)濃硫酸に直接接触させることである。硫酸溶液を多孔質ポリマー網状構造に膨潤させ、次いで高温(250~350°C)に迅速に加熱すると、ポリマーがスルホン化されることが分かった。希酸溶液を使用するときには、ポリマーはスルホン化過程で溶解しない。その結果、多孔質網状構造内の表面のみがスルホン化されるであろう。生成物は、表面上にスルホン化ポリマーを含む未スルホン化ポリマーの複合構造体である。

【0111】

第4の好ましい実施態様では、本発明の固体ポリマー電解質複合膜が、基体ポリマーとイオン伝導性ポリマーの混合物を調製し、この混合物から直接複合フィルムを押出または流延することにより製造され得る。

【0112】

多孔質基体ポリマーにイオン伝導性ポリマー溶液を膨潤させることなく固体ポリマー電解質複合膜を直接押出する方法では、1成分を他成分の溶液中に微細に分散させる。使用する溶媒が成分の1つを溶解するならば、この成分の物理的混合物を押出または流延し、その後溶媒を除去することにより複合物を得ることができる。

【0113】

別の可能性として、両性分を共通の溶媒に溶解してもよい。溶媒を除去する前または後に成分を相分離して複合膜が形成される。同様にして、多くのポリマーが(例えば溶媒なしに)メルト中に均一にブレンドされ得る。しかしながら、冷却すると、成分は適当な相互貫入網状(IPN)タイプ構造に分離され得る。この最後の方法は、溶媒を使用しない点で有用である。

【0114】

前記した方法の例は、高温メルト中に1つのポリマーのスルホン化及び非スルホン化生成物を混合し、その後冷却して相分離することを含む。典型的なポリリン酸中のPBO溶液はイオン伝導性ポリマーを溶解する。適当な基体ポリマーのファイバはイオン伝導性ポリマーの溶液（または、メルト）中に分散され得る。この混合物を押出または流延し、その後溶媒を除去すると、典型的な纖維強化複合構造物が得られる。

【0115】

イオン伝導性ポリマーを基体ポリマーに相互貫入させる最適量は40～90容量%の範囲であると推定される。より好ましい相互貫入量は70～80容量%の範囲である。%は、イオン伝導性ポリマーを相互貫入させた膜の厚さを相互貫入させていない对照膜の厚さと比較することにより測定され得る。（例えば、厚さが2倍なら相互貫入量は50%である。）この測定のために、一般的な顕微鏡検査を使用する。例えば、PBO基体ポリマーの場合、PBO膜を水に膨潤させ、水をイオン伝導性ポリマーで置換することにより測定した。

【0116】

スルホン化ポリマーの入手は容易ではないが、前記ポリマーの合成は当業者に公知であり、いろいろな特許明細書及び刊行物に記載されている。例えば、米国特許第4,413,106号明細書、同第5,013,765号明細書、同第4,273,903号明細書及び同第5,438,082号明細書、並びにLin kousら、J. Polym. Sci., Vol. 86: 1197-1199(1998)を参照されたい。

【0117】

下表に本発明のSPEMを例示する。

【0118】

【表2】

表2

水及びメタノール透過実験の比較データ

| サンプル 材料&種類 | フィルム 2HR 水 吸収率 (%) | フィルム 1HR 沸騰 水吸収率 (%) | 平均 WVTR (25°C) g/(ミル・ 100in ² ・ 24hr) | 平均 WVTR (80°C) g/(ミル・ 100in ² ・ 24hr) | 平均 MeOHTR (25°C) g/(ミル・ 100in ² ・ 24hr) |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| 非スルホン化 Udel PES | 0.00 | 1.20 | 5.7 | 106.0 | TBD |
| 50%スルホン化 Udel PES(FMI) | 8.70 | 3.23 | 47.3 | 673.0 | TBD |
| 75%スルホン化 Udel PES(FMI) | 12.12 | 11.94 | 29.1 | 814.4 | TBD |
| 85%スルホン化 Udel PES(FMI) | 12.50 | 92.70 | 116.2 | 2850.0 | TBD |
| PBO 中 100%スルホン化 PES(FMI) | 1074.68 | 462.25 | 109.30 | 3095.3 | 288.1 |
| Nafion 117 対照 | 16.88 | 35.24 | 1003.10 | 15200.4 | 2680.1 |
| PBO 対照 | 0.00 | 0.30 | 0.0 | 4.1 | TBD |

【0119】

下表に、Nafion (登録商標)、PBO/PES-PSA (75%) 及び
PBO/PES-PSA (85%) の膜特性の比較データを示す。

【0120】

【表3】

表2

膜の比較データ

| 特性 | 膜 | | |
|-----------------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| | PBO/PES-PSA(75%) | PBO/PES-PSA(85%) | Nafion ^(R) 117 |
| 厚さ (ミル) | 1.5 | 1.5 | 7.0 |
| 抵抗率 (Ω-cm) | 14.7 | 11.38 | 9.5-10.0 |
| 含水率 (%) | 45 | 55 | 35-40 |
| I EC _{dry} (meq/g) | 0.55 | 0.96 | 0.91 |

【0121】

【表4】

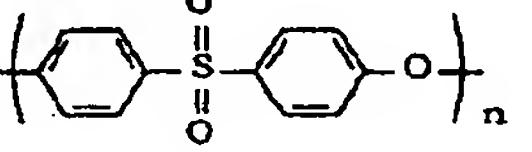
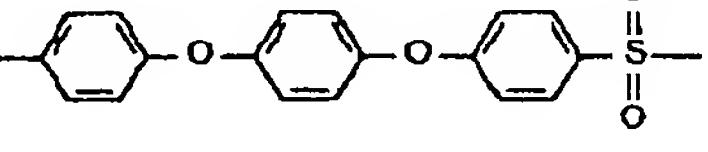
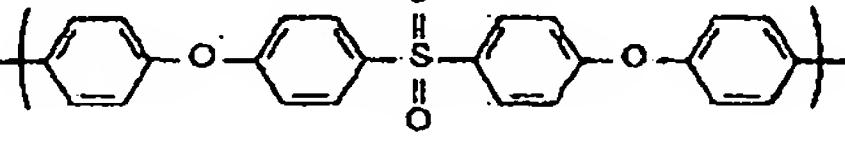
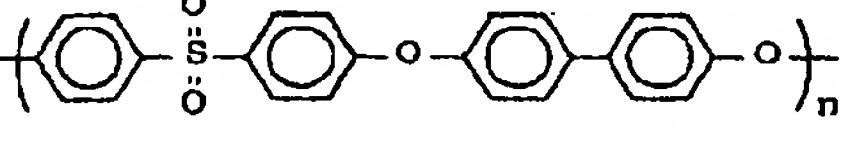
...表 4

| | |
|---|--|
| Nafion® | |
| PBO (ポリ(ビスベンゾオキサゾール)) | |
| PBT (ポリ(ベンゾ(ビスチアゾール)-1,4-フェニレン)) | |
| PBI (ポリ(ベンゾ(ビスジアゾール)-1,4-フェニレン)) | |
| PAR (ポリアラミド またはKevlar®) | |

【0 1 2 2】

【表5】

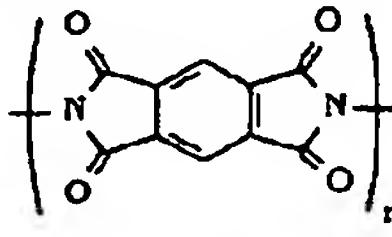
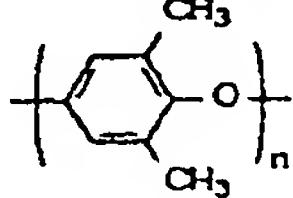
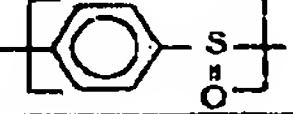
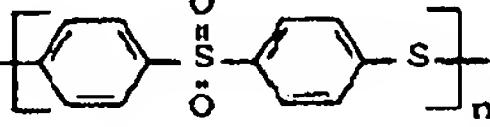
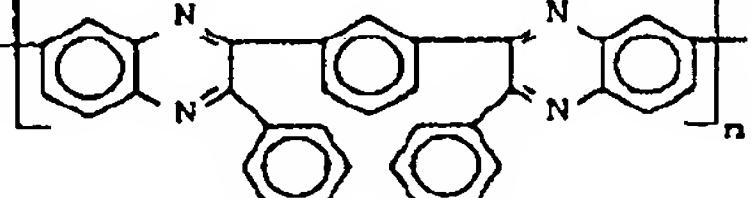
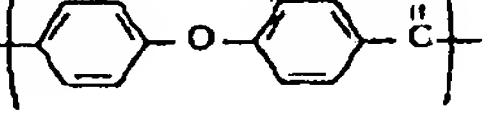
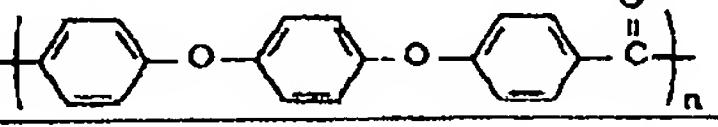
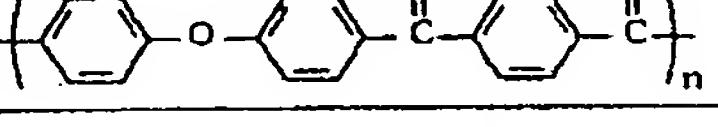
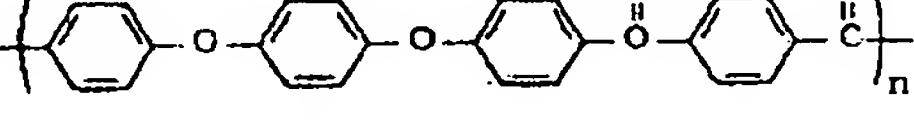
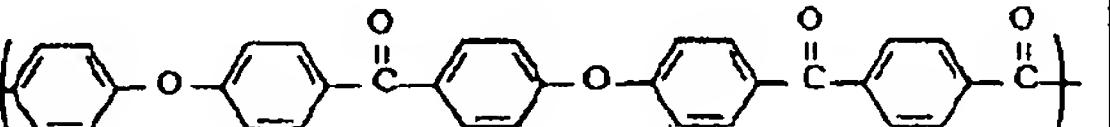
表·5

| | |
|--------------------------|---|
| PSU (ポリスルホン) |  |
| PES (ポリエーテルスルホン) |  |
| PEES (ポリエーテルエーテルスルホン) |  |
| PAS (ポリアリールエーテルスルホン) |  |
| PPSU (ポリフェニレンスルホン) |  |

〔0123〕

【表6】

表6

| | |
|---|---|
| PI (ポリイミド) |  |
| PPO (ポリフェニレンオキシド) |  |
| PPSO (ポリフェニレンスルホキシド) |  |
| PPS (ポリフェニレンスルフィド) |  |
| PPS/SO ₂ (ポリフェニレン スルフィドスルホン) |  |
| PPP (ポリバラフェニレン) |  |
| PPQ (ポリ(フェニルキノキサリン)) |  |
| PEK (ポリエーテルケトン) |  |
| PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) |  |
| PEKK (ポリエーテルケトンケトン) |  |
| PEEKK (ポリエーテルエーテル ケトンケトン) |  |
| PEKEKK (ポリエーテルケトン エーテルケトンケトン) |  |

【0124】

【表7】

表7

| | |
|---|--|
| PEI(ポリエーテルイミド) R=アリール、アルキル、 アリールエーテルまたは アルキルエーテル | |
| Udel ポリスルホン | |
| Radel R ポリフェニルスルホン | |
| Radel A ポリエーテルスルホン | |
| ポリ(トリフルオロメチルビス (フタルイミド)-フェニレン) | |
| ポリ(トリフェニルホスフィン オキシドスルフィド -フェニルスルホンスルフィド) | |
| (PBO-PI) ポリ(ベンゾ(ビス) オキサゾール) | |
| ポリ(フェニルスルフィド- 1, 4-フェニレン) | |

【0125】

【表8】

(表7 続き)

| | |
|---|--|
| ポリ(トリフルオロメチルーピス (フタルイミド) -フェニルスルホン) | |
| (PVSA) ポリビニルスルホン酸 | |
| ポリ(フタルイミドジトリフル オロメチルメチレンフタルイミド -1, 3-フェニレンエーテル) | |
| ポリ-x (マクスデム) | |
| ポリ(ピロルメリトジイミド -1, 3-フェニレン) | |
| ポリ(ジフタルイミド- 1, 3-フェニレン) | |
| (PPO) ポリ(1, 4-フェニレンオキシド) | |
| ジフェニルPPO (ポリ(3, 5-ジフェニル -1, 4-フェニレンオキシド)) | |
| PBPS (ポリ(ベンゾフェノンスルフィド)) | |

【0126】

【表9】

(表7 続き)

| | |
|--------------------------------|--|
| ポリ(ベンゾフェノンスルフィド-フェニルスルホンスルフィド) | |
| ポリビニルカルボン酸 | |
| トリフルオロロスチレン | |
| ポリビニルホスホン酸 | |
| ポリビニルカルボン酸 | |
| ポリスチレンスルホン酸 (PSSA) | |

【0127】

(発明の実施例)

本実施例に記載のポリマーは、(特記しない限り)いろいろな供給元から市販されている。これらのポリマーの供給元には、RTP、Ticona、Alph a Precision Polymer Corp.、Amoco Polymers、Greene Tweed、LNP、Victrex USA、GE Plastics、Norton Performance、BASF、Mitsui Toatsu、Shell、Ashley、Albiss、Philips Chemical、Sumitomo Bake、Sundyong、Ferro、Westlake、M. A. Hanna Eng. が含まれる。

【0128】

一般的方法I E C方法

1. スルホン化フィルム片（目標重量0. 2 g、目標厚さ2ミル）を切断する。
2. フィルムを60°Cで真空乾燥し、乾燥重量を記録し、フィルムがH⁺またはNa⁺形態であるかを記す。
3. 別のビーカー中のD I水をホットプレート上で沸騰させる。
4. 沸騰水中にフィルムを入れる。
5. フィルムを30分間激しく煮沸させる。
6. 1. 5 N H₂SO₄を用意する。
7. フィルムをH₂SO₄中に入れ、30分間浸漬する。
8. フィルムを取り出し、D I水で灌ぐ。
9. 再びD I水中で煮沸する。フィルムのH₂SO₄中への浸漬を3回繰り返す。
10. 沸騰水からフィルムを取り出し、フィルム表面をペーパータオルで軽くたたき、D I水噴射ボトルを用いて注意深く灌ぐ。
11. 水を収容した別のビーカーにフィルムを入れ、pHをチェックする。
12. pHが中性になり、フィルムの折り目に入り込んでいる過剰の酸が除去されるまでフィルムを灌ぎ続ける。
13. 飽和NaCl溶液を用意する。
14. NaCl溶液を沸騰させ、ねじ蓋付きバイアルに注ぎ、フィルムを入れ、蓋を閉める。
15. フィルムを入れ、蓋を閉めたバイアルを90°Cの水浴に3時間置く。
16. 水浴から蓋を閉めたビーカーを取り出し、室温に冷却する。
17. NaCl溶液を別のビーカー（保存）に注ぎ、フィルムをD I水で洗浄（すべての洗浄液を保存、これらを滴定のために使用する）することによりフィルムをNaCl溶液から取り出す。
18. NaCl溶液を0. 1 N NaOHで滴定する。
19. フィルムを取り出し、ペーパータオルで軽くたたき、湿潤重量を測定する（湿潤重量はフィルムの含水量を測定するために使用する）。

20. 一定重量までフィルムを真空下、60℃で乾燥する。

21. 乾燥重量を測定し、これをIECを計算するために使用する。

【0129】

過酸化物試験方法

22. ステップ1～12を実施してフィルムをH⁺形態とする。

23. 3%過酸化水素に4ppmのFe (Aldrichから入手した過酸化物1リッターあたり28.5mgの硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物)を添加することにより過酸化物溶液を調製する。

24. 過酸化物溶液を68℃の水浴に置く。

25. 68℃の過酸化物溶液にフィルムを入れる。

26. 過酸化物試験に8時間かけ、フィルム特性(機械的特性、色、風合い等)を記録する。

27. フィルムが合格ならば、過酸化物溶液から取り出し、水で灌いですべての痕跡量の過酸化物溶液を除去する。

28. ステップ13～21を実施して、過酸化物試験後のIECを求める。

【0130】

フィルム製造方法

フィルム流延

ポリマーを適当な水混和性溶媒に溶解し、ガラスプレートまたは他の表面上で流延して、非配向の微孔質基体フィルムを製造することができる。例えば、乾燥PBOポリマーをメタンスルホン酸(MSA)に溶解することができる。フィルムをゆっくりと水浴に入れ、ここでフィルムから溶媒を洗い出すとPBOフィルムの微孔質水膨潤性膜が形成される。次いで、洗浄してすべての痕跡量の溶媒を除去する。

【0131】

押出し

通常、(水混和性溶媒中の)ポリマー溶液を押出した後水浴中で凝固及び洗浄すると、微孔質ポリマーフィルムが形成される。機械的特性及び多孔性は、ポリマー溶液の特性及び押出方法の細目により調整される。

【0132】

液晶ポリマーの微孔質二軸配向フィルムは、逆転ダイ（C R D）押出し方法を用いて製造することができる。ポリマー溶液を、反対方向に回転する2つの環状同軸マンドレルを用いて押出す。マンドレルの回転により横方向剪断流れが生じ、これはポリマー溶液をダイを介して押出すと生ずる軸剪断上に重ねられる。L C P フィブリルが管状押出物の縦軸と形成する角度は土θ（ここで、θはほぼゼロ～約60°の範囲であり得る）である。ダイ回転は、生ずる押出し物の二軸（土θ）配向を予め設定する。その後のポストダイ吹出し（半径方向膨張）及び延伸（押出し方向伸長）は、二軸配向を更に調節及び増強するために使用される。

【0133】

ダイを出た管状押出物を加圧窒素を用いて半径方向に膨張（吹込み）し、所望のフィルム厚に達するまでピンチローラを用いて機械方向に伸長する。吹込み、延伸したPBOバブルを直ちに水浴にてクエンチし、そこでフィルム構造は凝固し、すなわちその場で固定され、ポリリン酸はリン酸に加水分解される。PBOフィルムを水の作用下でスプール上に巻取り、その後新鮮な水の貯蔵タンクに移し、そのタンクにおいてフィルムを十分に水で灌ぎ、必要となるまで水膨潤状態で貯蔵する。

【0134】

例えば、米国特許第4,963,428号明細書を参照されたい。

【0135】

溶媒交換

水膨潤した微孔質基体を、段階的な溶媒交換を完了するために使用した。最初の溶媒（水100%）を複数の段階で所望の溶媒（例えば、NMP、アルコール等）に交換した。孔の圧潰を最小限に抑えるために、基体フィルムの空気への接触は最小限とした。例えば、水からNMPへの5段階交換は以下のように実施される。

【0136】

【表10】

| | 始め | 終わり |
|------|--------------|--------------|
| 交換#1 | 100%水 | 75%水/25% NMP |
| 交換#2 | 75%水/25% NMP | 50%水/50% NMP |
| 交換#3 | 50%水/50% NMP | 25%水/75% NMP |
| 交換#4 | 20%水/80% NMP | 100% NMP |
| 交換#5 | 100% NMP | 新鮮な(無水)NMP |

【0137】

微孔質基体フィルムは、複合SPEMの製造に使用するまで交換した溶媒中に保存した。

【0138】

スルホン化方法スルホン化方法I

芳香族PESポリマーは、スルホン化剤を用いて所望の置換度までスルホン化され得る。置換度は、スルホン化剤対ポリマーの芳香環のモル比の選択、反応温度及び反応時間により調整され得る。この方法により、不均質方法でのスルホン化、すなわち沈殿ポリマー結晶のスルホン化を実施する方法が提供される。

【0139】

まず、ポリマー（好ましくは、ポリエーテルスルホン）を適当な溶媒（好ましくは、メチレンクロリド）中に溶解し、その後微結晶懸濁液に沈殿させる。前記懸濁液をスルホン化剤と単に混合することによりスルホン化を実施する。好適なスルホン化剤には、クロロスルホン酸、好ましくは三酸化イオウ（A l l i e d Chemicals、CH₂Cl₂中の安定化Sulfan（登録商標）B）が含まれる。使用するスルホン化剤は、ポリマーに対してポリマー反復単位あたり0.4:1～5:1の範囲の数のスルホン基を導入するのに十分な量でなければならない。ただし、前記した範囲は臨界的でない。スルホン化を実施する温度は、副反応を制限する上で臨界的であるが、ポリマーの種類により異なる（好ましい温度は-50～80°C、特に-10～+25°Cの範囲である。）。

【0140】

所望のスルホン化度に達したら、慣用の方法（例えば、濾過、洗浄及び乾燥）によりスルホン化ポリマーを反応混合物から分離してもよい。

【0141】

本発明の方法のポリマー生成物)を、所望でそのアルカリ塩に変換するときは塩基(例えば、重炭酸ナトリウム)を添加して中和してもよい。本発明のポリマー生成物のアルカリ塩は、本発明の酸型ポリマーと同じ目的に使用することができる。

【0142】

例えば、米国特許第4, 413, 106号明細書を参照されたい。

【0143】

スルホン化方法II

本方法の溶媒としては濃硫酸を用いる。スルホン化剤の三酸化イオウの量は反応混合物中に存在する純粋(100%無水)硫酸の総量に基づき、全スルホン化を通して6重量%未満に維持される。三酸化硫黄を溶解形態で(発煙硫酸)で濃硫酸と混合してもよい。出発時の硫酸及び発煙硫酸の濃度は、反応に使用する直前にその密度を測定することにより決定される。

【0144】

反応混合物の温度は反応を通して+30°C未満に維持される。反応混合物に水を添加するかまたは反応混合物を水に注いでスルホン化を停止させる。

【0145】

より具体的には、まずポリマーを一定重量まで高真空中、室温で乾燥し、その後濃硫酸に溶解する。ついで、発煙硫酸を、+30°C以下に常に冷却し、攪拌しながら数時間かけて滴下する。すべての発煙硫酸を添加したら、反応混合物を同一温度で更に数時間攪拌する。次いで、生じた粘性溶液を水に流し、沈殿したポリマーを濾別する。次いで、洗浄液が酸性を呈しなくなるまでポリマーを水で洗浄し、その後乾燥する。

【0146】

上記した条件を維持したなら、芳香族ポリエーテルスルホンのスルホン化が調整され得、ポリマーの分解が実質的または完全に防止され得る。

【0147】

余り好ましくはないが、この方法の別の変法では純粋な固体またはガス状態の三酸化硫黄を濃硫酸中のポリマー溶液に添加する。

【0148】

例えば、米国特許第5, 013, 765号明細書を参照されたい。

【0149】

スルホン化方法III

このスルホン化方法は方法Iと全く同一であるが、ただし少なくともスルホン化剤を添加するまでポリマーを溶解状態に保つ。

【0150】

まずポリマーを、窒素雰囲気下でスルホン化剤と相溶性の溶媒（例えば、メチレンクロリド）に溶解する。この溶液に数時間かけてスルホン化剤を添加する。生じた溶液または懸濁液（反応が起こるにつれてポリマーが沈殿したとき）を再び数時間反応させる。

【0151】

所望のスルホン化度に達したら、慣用の方法（例えば、濾過、洗浄及び乾燥）によりスルホン化ポリマーを反応混合物から分離してもよい。スルホン化ポリマーが溶解されたままであるなら、溶媒は単に蒸発させるだけで除去することができる。

【0152】

膜作成

予め適当な溶媒に交換した微孔質基体膜を、濃度を漸増させたイオン伝導性ポリマー（ICP）の（未充填微孔質基体と同じ溶媒中の）溶液に連続して入れた。この方法は当業界で公知である（例えば、米国特許第5, 501, 831号明細書）。通常、ICP濃度を少し変化させると高い最終ICP含有量を有する複合フィルムを形成することができる。より粘性のポリマー溶液の場合には、微孔質基体及び膨潤溶液を（100°Cまで）加熱した。ICPで膨潤させたら、複合フィルムを直径6インチの引張りリングの間に置いた。両リングをボルトで締めて、複合フィルムを注意深く延伸して基体中の脈または欠陥を排除する。両リングを完全にボルトで締めたら、組立て物を（例えば、フード中で）一晩風乾した。こうすると、過剰イオン伝導性ポリマーの溶媒が大量に蒸発により除去される。

【0153】

フィルムを2つの方法のうちの1つにより更に乾燥した。低沸点溶媒の場合には、フィルムのふくれを防止するために複合フィルムを真空中、加圧（約100 p s i）下で加熱した。この場合、溶媒蒸気を逃散させるために多孔質のテフロン被覆シムを使用した。高沸点の複合フィルムは溶媒の大気圧沸点を超えて真空中で単に加熱した。最終複合膜の全体的な均一性は、該複合膜を高温・高圧下で更にプレスすることにより改善され得る。

【0154】

複合膜の試験方法I E C、含水量（%）、厚さ

この方法の間に、フィルムを蒸留H₂O中に浸漬し、30分間煮沸した。次いで、フィルムを室温で1.5 N H₂SO₄溶液中に入れ、30分間浸漬した。これを、膜中に適切にH⁺イオン交換されるように3回繰り返した。酸を含まないようフィルムを濯ぎ（濯ぎ水のpH > 5.0）、それぞれNaClの飽和溶液を収容した別々のビーカーに入れた。塩溶液を3時間煮沸した。この段階でNa⁺形態のフィルムを塩溶液を取り出し、蒸留水で濯ぎ、過剰の水を除去するよう軽くたたく。ここで、サンプルの湿潤重量及び厚さを測定する。Na⁺形態の場合には、フィルムを60℃の空気オーブン中で乾燥する。フィルムの乾燥重量及び厚さを測定し、含水量（%）を計算する。塩溶液をフェノールフタレン終点まで0.1 N NaOHで滴定し、I E C乾燥（m e q/g）値を計算する。

【0155】

イオン伝導率

抵抗率（Ω・cm²）を調べるために、フィルムサンプルのトランスバースイオン伝導率を測定した。イオン伝導率を測定する前に、フィルムサンプルを上記した標準的方法を用いてH⁺形態に変換した。イオン伝導率を測定するために、フィルムサンプルを白金めっきニオブプレートからなるダイに置いた。試験したサンプルの大きさは25 cm²であった。測定デバイスを組立てる前に、白金黒電極をフィルムサンプルの各面上に置いて膜一電極アセンブリ（MEA）を形成

する。抵抗率測定中の接触を完全なものとするために、MEAを2つの白金めつきニオブ／ステンレス鋼ラム間で100～500psiで圧縮する。各フィルムの抵抗を、1000Hz-低電流(1～5A)ブリッジ4点プローブ抵抗測定デバイスを用いて測定し、下記式(1)を用いて伝導率に換算する。

【0156】

$$C = t / R \times A \quad (1)$$

ここで、C=伝導率(S/cm)、R=サンプル抵抗(Ω)、t=湿潤サンプル厚さ(cm)、A=サンプル面積(cm²)。

【0157】

測定値は、伝導率に対する厚さの比を計算することにより抵抗率(Ω·cm²)に換算される。

【0158】

膜の分解

促進分解試験を、促進剤として4ppmのFe⁺⁺を添加した3%H₂O₂を用いて実施した。フィルムを68℃で8時間試験した。試験後のフィルムサンプルについてIECの分解パーセントを測定した。8時間後、フィルムを溶液から取り出し、1.5N H₂SO₄を用いて再交換した。IECを再び測定し、試験結果をIEC損失%として表示した。この試験は、実際の長期間(数千時間)にわたる燃料電池の作動に模倣している。H₂O₂燃料電池では、この試験でのIEC分解が<10%のとき合格と見做される。

【0159】

最終膜厚／膨潤容量

ホットプレスしたら、各複合物の両端部を(適当なスケールで)写真撮影して、ICPが基体に溶浸しているかを調べた。複合物の端部の満足できる写真を撮るために、以下の手法を使用した。

【0160】

複合膜の小片を最終フィルムから切り取り、エポキシ上に端を載せた。載せて硬化させたら、断面が光学顕微鏡で検査できるように膜を切断し、研磨する。各複合膜を、(ICPを除いて)同一ステップにかけた「対照」サンプルと比較す

る。この手法により、2つの重要な特性、ICPの乾燥含有量(%)及びICP(外層)厚さの測定が可能である。

【0161】

実施例1

Sulfan B (登録商標) を用いるRadele R (登録商標) のスルホン化(100%及び150%スルホン化)

以下の実施例では、スルホン化方法Iを使用した。

【0162】

2つの、それぞれN₂入口、滴下漏斗及び頭上攪拌機を備えた1000m³容量の3首樹脂製反応容器に、ジクロロメタン(340m³)及びビーズ状Radele R (登録商標)ポリエーテルスルホンポリマー(50.00g)を導入した。この混合物を、溶液が形成されるまで攪拌した(約0.25時間)。溶液が形成されたら、氷浴でほぼ0℃に冷却した(添加及び反応中、氷浴を保持した)。(Radele R (登録商標)を70℃、完全動真空中で約12時間乾燥して吸着水分を除去したことに注意されたい。)

上記溶液を冷却しながら、2つの125m³容量の滴下漏斗において下記量のSulfan B (登録商標)をジクロロメタンと混合した。漏斗#1(100%スルホン化)では、10.00gのSulfan B (登録商標)を120m³のジクロロメタンと混合した。漏斗#2(150%スルホン化)では、15.00gのSulfan B (登録商標)を120m³のジクロロメタンと混合した。

【0163】

ポリマー溶液を冷却すると、ポリマーは溶液から沈殿して粘性ペーストを形成した。各ポリマーに、懸濁液が均一に混合されるのを助けるために約350m³のジクロロメタンを添加した。次いで、希釈した懸濁液を氷浴温度に再び冷却した。

【0164】

急速に攪拌しながら冷却・希釈したポリマー懸濁液に、Sulfan B (登録商標)溶液を3.5~4.0時間かけて滴下した。

【0165】

Sulfan-B（登録商標）／ジクロロメタン溶液の添加が終了したら、反応混合物を水浴温度で更に2.5時間攪拌し、次いで各反応混合物に約10mlの脱イオン水を添加することにより反応を停止した。

【0166】

反応混合物をガラス製濾過器を用いて濾過して回収した。生成物（白色粉末）をジクロロメタン（100ml×3）で洗浄した。次いで、洗浄した生成物をフードにおいて風乾した。乾燥生成物の20%溶液をNMP中で調製し、ソーダ石灰ガラス上に流延した。流延したばかりのフィルムを相対湿度が5%未満の乾燥ボックス中に24時間放置した。流延したフィルムを完全動真空中、70°Cで1時間加熱後、フィルムを脱イオン水で濡らした。次いで、濡らしたフィルムを一晩風乾させた。

【0167】

100%及び150%スルホン化生成物は水中でかなり膨潤し、不透明になる。しかしながら、フィルムを乾燥すると、収縮し、再び透明になる。これらのフィルムの機械的強度により、引裂耐性を有しながらクリーズ可能である。100%及び150%生成物のフィルムは沸騰水中に溶解せず、これらの条件下でも機械的特性を維持している。

【0168】

精製した100%スルホン化Radel-RのIECは1.39meq/gであった。

精製した150%スルホン化Radel-RのIECは1.58meq/gであった。

【0169】

前記ポリマーをNMP（20重量%）に溶解して精製し、次いで大過剰量の飽和塩水に沈殿させた。生じたポリマーを重炭酸ナトリウムに浸漬し、水で数回洗浄し、次いで真空（～100°C）で乾燥した。これらのポリマーをキャラクタリゼーションのために上記したようにフィルムに流延した。

【0170】

精製した100%スルホン化Radel RのIECは1.26 meq/gであった。

精製した150%スルホン化Radel RのIECは1.44 meq/gであった。

精製した100%スルホン化Radel Rの吸水量(重量%)は56%であった。

精製した150%スルホン化Radel Rの吸水量(重量%)は110%であった。

【0171】

実施例2

Sulfan B (登録商標) を用いるBASF Ultron (登録商標)
) ポリエーテルスルホンのスルホン化(85%、75%、65%スルホン化)

本実施例では、スルホン化方法IIIを使用した。

【0172】

3つの、それぞれN₂入口、滴下漏斗及び頭上攪拌機を備えた1000ml容量の3首樹脂製反応容器に以下の反応物質を導入した。第1の反応容器には、ジクロロメタン(350ml)及び微粉状BASF Ultronポリエーテルスルホンポリマー(51.00g)を導入した。第2の反応容器には上記反応物質を2倍量導入し、第3の反応容器には第1の反応容器と同じ比率で導入した。Ultronを使用前に、動真空中、70°Cで約12時間乾燥した。溶液が形成されるまで、混合物を攪拌した(約15分間)。溶液が形成されたら、氷浴で約0°Cの温度に冷却した(添加及び反応中、氷浴を保持した。)。

【0173】

上記溶液を冷却しながら、3つの125ml容量の滴下漏斗において下記量のSulfan B (登録商標)をジクロロメタンと混合した。滴下漏斗#1(85%スルホン化)では、14.94gのSulfan B (登録商標)を120mlのジクロロメタンと混合した。滴下漏斗#2(75%スルホン化)では、26.32gのSulfan B (登録商標)を120mlのジクロロメタンと混合した。滴下漏斗3#(65%スルホン化)では、11.80gのSulfan

B (登録商標) を120mlのジクロロメタンと混合した。次いで、各溶液を対応する急速に攪拌している冷却ポリマー溶液に4時間かけて滴下した。

【0174】

Sulfan B (登録商標) 溶液を添加すると、ポリマーが沈殿し、非常に粘性のスラッジが形成された。このスラッジを下記量の無水ジクロロメタンで希釈した。反応物#1は70mlの無水ジクロロメタンで希釈し、反応物#2は600mlの無水ジクロロメタンで希釈し、反応物#3は400mlの無水ジクロロメタンで希釈した。Sulfan B (登録商標) /ジクロロメタン溶液の添加を終了したら、反応混合物を攪拌し、室温に一晩加温した。翌朝、反応混合物(白色分散液)をガラス濾過器を用いて濾過した。生成物(白色微粉)をジクロロメタン(3×100ml)で洗浄した。次いで、洗浄した生成物をフードにおいて4時間風乾した。

【0175】

乾燥した生成物の20重量%溶液をNMP中で調製した。ポリマー溶液を2.5ミクロンガラス纖維フィルターカートリッジを用いて濾過した。次いで、濾過した生成物を約4リッターの水に沈殿させた。次いで、この生成物を脱イオン水で2回洗浄した。洗浄した生成物を、2.5%水酸化ナトリウム溶液中に数日間浸漬することによりナトリウム形態に変換した。次いで、pHが中性になるまで脱イオン水で洗浄した。最後に、サンプルを真空下で十分乾燥した。

【0176】

85%スルホン化ポリマーを水中で煮沸すると、かなり膨潤し、部分的に溶解する。75%及び65%スルホン化生成物は沸騰水中に溶解しないが、かなりの膨潤を示す。

【0177】

精製した65%スルホン化UltrasonのIECは0.69meq/gであった。

精製した75%スルホン化UltrasonのIECは0.80meq/gであった。

精製した85%スルホン化UltrasonのIECは1.08meq/gであ

った。

精製した65%スルホン化Ultrasonの吸水量（重量%）は18%であつた。

精製した75%スルホン化Ultrasonの吸水量（重量%）は21%であつた。

【0178】

実施例3

クロロスルホン酸を用いるスルホン化Udel（登録商標）ポリエーテルスルホンの合成（33～100%スルホン化）

本実施例では、スルホン化方法IIIを使用した。

【0179】

方法

凝縮器、N₂入口及び頭上攪拌機を備えた1000ml容量の3首丸底フラスコに、ジクロロメタン（175ml）及びUdel（登録商標）ポリエーテルスルホン（50.0g）を導入した。溶液が形成されるまでこの混合物を攪拌した（約3時間）。

【0180】

攪拌しながら、125ml容量の滴下漏斗においてクロロスルホン酸（11.49g）をジクロロメタン（50ml）と混合した。前記溶液を急速攪拌下のポリマー溶液に1時間かけて滴下した。反応混合物は透明な琥珀色から曇ったキャラメル色に変化した。酸溶液の添加が終了したら、反応混合物を室温で一晩攪拌した。

【0181】

室温で28時間攪拌後、反応混合物を穏やかな還流が生ずるまで水浴で加熱し、この条件下で1時間還流し続けた。反応混合物を1時間加熱後、加熱源を外し、混合物を放冷した。

【0182】

溶媒を除去後、生成物をTHFに溶解する。この溶液から流延したフィルムは透明であり、クリーズ可能であった。IRスペクトル及び吸水量はスルホン化U

d e l (登録商標) ポリエーテルスルホンの形成と一致した。

【0183】

クロロスルホン酸の完全反応は、ポリマー（85%）の反復単位あたり0.85スルホネート基の添加に相当する。同様に、U d e l (登録商標) ポリエーテルスルホンのスルホン化生成物を33～100%のスルホン化レベルで製造した。

75%スルホン化U d e lのI E Cは1.10m eq/gであった。

85%スルホン化U d e lのI E Cは1.19m eq/gであった。

75%スルホン化U d e lの吸水量（重量%）は12%であった。

85%スルホン化U d e lの吸水量（重量%）は93%であった。

【0184】

実施例4

(モノマーを介する) スルホン化ポリイミドの合成

本実施例では、S i l l i o n (フランス特許第9,605,707号明細書) に記載のスルホン化方法に準じた。ただし、モノマー及び反応条件は変更した。

【0185】

不活性雰囲気下、溶媒中でスルホン化ジアミンとジ無水物をジアミン/ジ無水物=1.000モル比で反応させてスルホン化ポリイミドを製造する。高分子量ポリマーを得るためにには1.000の正確なジアミン/ジ無水物のモル比が必要である。ポリアミドは、アミド結合及びカルボン酸基を含む中間ポリアミン酸形態を介して合成される。このポリアミン酸を反応溶液から単離してもしなくてもよい。このポリアミン酸を、アミド水素及び隣接カルボン酸基が関与する環化反応させて反応副生物として水を発生させながら5(または、6)員イミド環を形成することにより対応するポリイミドに変換する。

【0186】

ポリイミドは、2つの一般的な方法、すなわち1) まず室温またはそれ以下の温度で溶媒可溶性ポリアミン酸形態を合成し、次いでこのポリアミン酸を化学的または熱的にポリイミドに変換させる方法、及び2) 初期反応溶液から水を留去す

るために100°Cを超える反応温度を用いて溶媒可溶性ポリイミドを直接合成する方法、を用いて製造され得る。これらの方法はそれぞれスルホン化ポリイミドを製造するためにFoster-Millerで使用された。上記反応の詳細を以下に記載する。

【0187】

2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(2, 4-NaDBS)
の形成

2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸(2, 4-DBS)(5.00 g, 26.6 mmol)を、還流冷却器、攪拌用の磁気スピナードル及び均圧漏斗を備えた反応フラスコにおいて室温、正窒素雰囲気下で無水メタノール(95.29 g)に分散させた。濃度1.1重量%のメタノール中水酸化ナトリウム(1.06 g, 26.6 mmol)の疊った分散液を均圧漏斗に入れ、室温で攪拌下の2, 4-DBS/メタノール分散液に滴下した。追加のメタノール(195 g)を添加すると、分散液は一晩攪拌後、約1.3重量%の固体を含有する褐橙色溶液に変換した。最初、2, 4-DBSは同一濃度でメタノール中に溶解しないことが判明した。このことは、2, 4-DBSがより可溶性の物質に変換したことを示す。反応を完了させるために溶液を数時間還流加熱し、室温に冷却し、濾過して痕跡量の未溶解物質を除去した。次いで、ヘキサン(275 ml)を溶液に添加して黄褐色固体を沈殿させた。この固体を濾過により集め、ヘキサンで洗浄し、風乾させた。この物質は、示差走査熱量計により5.3°Cの半高さでピーク幅で246~252°の範囲で1つの再現性のある吸熱吸収を示した。その赤外スペクトル(IR)は、-NH₂アミン(3426, 3380及び3333 cm⁻¹)、第1級アミン(3199 cm⁻¹)、芳香族C-Hs(1624 cm⁻¹)及びSO₃塩(1230及び1029 cm⁻¹)基に典型的な吸収を示した。SO₃塩吸収は2, 4-DBS中のHO₂SO₂に対して認められる吸収とは異なる1302及び1134 cm⁻¹の位置にあった。この物質の3426 cm⁻¹におけるアミン吸収も2, 4-DBSには存在していなかった。2, 4-DBS中の2609 cm⁻¹におけるスルホン酸(-SO₂-OH)に典型的なIR吸収も存在しなかった。これらの情報を総合して、黄褐色固体生成物が2, 4-ジアミ

ノベンゼンスルホン酸ナトリウム（2, 4-NaDBS）であることが分かる。

【0188】

熱安定性が高く、ポリイミド形成に対する反応性が潜在的に高い（2, 4-NaDBS中のアミン基はスルホネート基からの電子放出のためにジ無水物モノマーに対してより反応性である）ので、上記物質をスルホン化ポリイミドの合成において2, 4-DBSに代えて使用した。

【0189】

6FDA、m-フェニリンジアミン(m-PDA)及び2, 4-NaDBSから
のコポリアミン酸の合成(6FDA/m-PDA/2, 4-NaDBS PA
A)

2, 4-DBS (7. 75 mmol) 及び m-PDA (7. 75 mmol) は、窒素雰囲気下、室温で無水ジメチルスルホキシド (DMSO) 中に簡単に溶解した。ジアミン溶液に 6FDA (15. 5 mmol) を一度に添加し、混合物を窒素雰囲気下、室温で攪拌した。反応混合物は、6FDAが溶解し始めるにつれて温かく感じるようになり、生じた溶液を室温で一晩攪拌した。この透明な赤褐色溶液は 15. 0 重量% のポリマーを含有しており、温シロップと同様の粘性を示した。このことは、高い分子量を有するポリマーが生成したことを見出す。反応溶液の IR スペクトルは、アミドの -NH (3249 及び 3203 cm⁻¹) C=O アミド I 伸縮 (1683 cm⁻¹)、芳香族 C-H s (1607 cm⁻¹)、N-C=O アミド II 対称伸縮 (1548 cm⁻¹) 及び SO₃ 塩 (1256 及び 1020 cm⁻¹) に典型的な吸収を示した。このスペクトルには、2609 cm⁻¹ における HO SO₂ の -OH についての IR 吸収が存在しなかった。この IR データは 6FDA/m-PDA/2, 4-NaDBS コポリアミン酸の形成に一致した。

【0190】

ポリアミン酸溶液のサンプルを NaCl 塩 IR ディスク上でフィルムに流延し、フィルム/ディスクを 100°C、200°C または 300°C の循環空气中で 1 時間加熱して、コポリアミン酸をそのコポリイミド形態に変換した。コポリイミドフィルムの IR スペクトルは、C=O イミド伸縮 (1787 及び 1733 cm⁻¹)

¹) 芳香族C—H (1603 cm⁻¹)、C—Nイミド伸縮 (1362 cm⁻¹)、HOSO₂酸 (1298及び1145 cm⁻¹)、SO₃塩 (1256及び1029 cm⁻¹) 及びポリアミド (745及び721 cm⁻¹) に典型的な吸収を示した。1683及び1545 cm⁻¹におけるポリアミン酸及び2609 cm⁻¹におけるHOSO₂の—OHに典型的なIR吸収は存在しなかった。にもかかわらず、NaSO₃基の幾つかは重合の継続中に発生した遊離酸によりHSO₂に変換した。

【0191】

6FDA/m-PDA/2, 4-NaDBS PAAの熱イミド化

反応溶液のサンプルを、低湿度チャンバ (< 10% 相対湿度) の内側に配置した電動式フィルム流延テーブルを用いてガラス基板上で0.07インチの初期厚さの大きなフィルムに流延した。生じた透明なコポリアミン酸フィルムを100°C、200°Cまたは250°Cの循環空気オーブンにおいて1時間加熱して、赤褐色のコポリイミドフィルムを形成した。NaSO₃基のHOSO₂への変換を減らしたく300°Cよりは250°Cの最終温度を使用し、生じたHOSO₂の熱分解は>200°Cの温度で起こると考えられた。ガラス基板から取り出すと、コポリイミドフィルムは多くの非常に小さな片に分割された。これは、コポリイミドの分子量が非常に低いかもしれないことを示す。

【0192】

6FDA、m-PDA及び2, 4-NaDBSからのコポリイミドの直接合成

(6FDA/m-PDA/2, 4-NaDBS PI)

温度計、攪拌機及び凝縮器／窒素入口を有するDean Starkトラップを備えた3首フラスコ中に入れた、m-クレゾール (50 g) 及び無水トルエン (20 g) 中の2, 4-NaDBS (7.47 mmol) 及びm-PDA (8.01 mmol) の褐色分散液を窒素雰囲気下、約150°Cで加熱した。熱分散液に6FDA (15.49 mmol) を添加すると、直ちに水が反応分散液から除去し始め、トラップに集まるようになった。褐色分散液の温度は次第に約200°Cに上昇し、200°Cで7.5時間保持し、次いで室温に低下した。生じた暗褐色で粘性の反応混合物は大量の結晶性物質を含有する分散液であることが分かつ

た。反応分散液のIRスペクトルは、C=Oイミド伸縮(1781及び1723 cm⁻¹)、C-Nイミド伸縮(1365 cm⁻¹)、SO₃塩(1251及び1033 cm⁻¹)及びポリイミド(738及び720 cm⁻¹)に典型的な吸収を示した。フィルム中のm-クレゾールの存在により、吸収が重複するHO-SO₂基が存在するかどうかが調べられなかった。1683及び1548 cm⁻¹におけるポリアミン酸及びHO-SO₂のOH伸縮に典型的なIR吸収は存在しなかった。IRデータは、反応条件下で若干のスルホン酸ナトリウムーコポリイミドが生じたことを示したが、溶液ではなく結晶性分散液が存在したことから有意なジアミンがポリマー中に導入されなかったことが示唆される。

【0193】

上記した反応中に常に経験する問題は、最終生成物の分子量が低いことである。上記した合成ではクリーズ可能なスルホン化ポリマーフィルムを生じなかった。しかしながら、ポリマーの断片は過酸化物試験によっても影響されず、最高1.13 meq/gのIECを有する。

【0194】

重合前に2,4-DBSモノマーを更に精製することによりより高分子量のポリマーが得られると予想される。加えて、重合触媒としてイソキノリンを使用すると反応が促進され得る。

【0195】

実施例5

H₂SO₄/SO₃を用いるVictrex(登録商標)ポリ(エーテルケトン)のスルホン化

以下の実施例では、スルホン化方法IIを使用した。

【0196】

方法

窒素下で頭上攪拌機で攪拌しながら、PEKポリマー(30.00 g)を93.5重量%濃硫酸(270 g)に溶解した。ポリマーを数時間かけて分散させて、暗赤色の粘性溶液を形成した。

【0197】

この溶液（176 g）を頭上攪拌機、N₂入口等を備えた3首フラスコに入れた。このフラスコに、発煙硫酸（遊離S O₃ 25.5重量%）（208.4 g）を常に攪拌しながら数分を要して添加して、溶液を2重量%の遊離S O₃含量に上げた。生じた溶液を、温度を制御するために室温の水浴に浸漬した。

【0198】

約1、3及び16時間後にサンプルを取り出し、D I水でクエンチして沈殿させた。

【0199】

フィルムを作成するために、1時間及び3時間生成物をD I水で数回洗浄し、約0.5 N NaOH溶液に一晩浸漬し、次いで中性pHに達するまで洗浄した。水気を取って乾燥し、50°Cの真空オーブン中に入れた。乾燥サンプルをNMPに溶解して20重量%溶液を調製した。このためには、60°Cで一晩乾燥させる必要があった。約6ミルのフィルムを清浄したばかりのガラスプレート上で流延した。2日乾燥後、フィルムをD I水に浸漬することにより取出した。

【0200】

フィルムを（室温で）浸漬するとかなり膨潤し、濁ったゲル様コンステンシーとなったが、溶解しなかった。1時間及び3時間サンプルを流延したフィルムは水に溶解しなかった。1時間生成物のフィルムは、引裂耐性を維持しながら水和及び脱水することができた。1時間スルホン化PEKフィルムのIECは2.3 m eq/gと測定された。

【0201】

実施例6

97.5% H₂SO₄を用いるPPS/SO₂のスルホン化

以下の実施例では、スルホン化方法IIを使用した。

【0202】

PPS/SO₂はVPIのJames McGrathから提供された[ポリ(フェニレンスルフィドースルホン)の合成及びキャラクタリゼーション、Polymer予稿集, 38 (1), p. 109-112 (1997) 参照]。

【0203】

方法

頭上攪拌機、N₂入口及び滴下漏斗を備えた250m^l容量の3首丸底フラスコに、93.5%硫酸(100g)を導入した。硫酸を急速に攪拌しながら、PPS/SO₂(25.00g)を添加した。溶液が形成されるまで混合物を室温で攪拌した(約1時間)。

【0204】

溶液が形成されたら、温度を約0℃に下げ、23.0%発煙硫酸(60.0g)を0.5時間かけて添加した。

【0205】

反応の最初3.5時間の間、水浴温度を維持した。t=0.5、1.5、2.0及び3.0時間に、反応混合物をD1水で沈殿させることによりアリコートを取り出した。沈殿生成物は目に見える程度に膨潤していないようであり、よって残りの反応混合物を室温に加温した。t=3:30、4:30、7:00及び8:20にアリコートを取り出した(室温で約4時間)。

【0206】

生成物を脱イオン水で3回灌ぎ、塩基性になるまで飽和重炭酸ナトリウム溶液中に浸漬し、その後中性になるまで脱イオン水で洗浄した。

【0207】

沈殿ポリマーを完全動真空中、100℃で3時間乾燥後、スルホン化PPS/SO₃ポリマーの可溶化を試みた。ポリマー溶液を新しい無水NMPを用いて調製し、直ちにソーダ石灰ガラス上で厚さ2ミルで流延した。流延したてのフィルムを100℃に予熱したレベルオーブンに入れ、完全動真空中で1時間乾燥した。(100℃で)1時間乾燥後、オーブン温度を3時間かけて徐々に上昇させた。200℃に達したら、オーブンを止め、フィルムを徐々に室温まで放冷した。フィルムを脱イオン水に浮遊させることにより、フィルムをガラスプレートからはずした。

【0208】

PPS/SO₂フィルムを大ざっぱに観察したところ、これは0℃に維持すると評価できる程にスルホン化されなかったと見られる(水中で煮沸すると僅かな

寸法変化が観察された)。室温で反応させたPPS/SO₂サンプルはある程度のスルホン化の兆候が見られる(水中で煮沸すると膨潤し、ゴム様外観を呈する)。

【0209】

スルホン化PPS/SO₂のIECは0.53meq/g、T=8:20であった。

スルホン化PPS/SO₂サンプルの水吸収量(重量%)は15%、T=8:20であった。

スルホン化PPS/SO₂のIECは評価できるが、更なるスルホン化が反応時間の延長により可能である。

【0210】

実施例7

ポリ(フェニルキノキサリン)フィルムのスルホン化

この方法は、PBI及びPPQフィルムのスルホン化のために使用されてきた。例えば、米国特許第4,634,530号明細書及びLinklussら、J. Polym. Sci., Vol. 86:1197-1199(1998)を参照されたい。

【0211】

完全に硫酸化するために、フィルムを50%H₂SO₄溶液中に約2時間浸漬する。次いで、硫酸アンモニウム塩を共有結合スルホン酸に変換するために最低300℃で焼付ける。

【0212】

実施例8

PBO及びスルホン化Rade1-R(登録商標)を用いるSPEMの製造

イオン伝導性膜を、基体ポリマーフィルムPBO及び各種スルホン化ポリ(エーテルスルホン)から製造した。使用した基体はPBO押出フィルムであり、一般的な方法において上記したようにNMPに溶媒交換した。イオン伝導性ポリマー(100または150%スルホン化Rade1-R-Na⁺形態)は上記実施例1に従って合成した。

【0213】

孔を圧潰することなくNMPに交換した微孔質PBOを、NMP中のスルホン化Radel Rポリマーの5重量%溶液に添加した。24時間以上経過後、フィルムを取り出し、(NMP中の)同じイオン伝導性ポリマーの20重量%溶液を入れた。室温(または、75°C)で24時間以上経過後、フィルムを取り出し、引張りリングで延伸し、溶媒を蒸発させた(上に略記した一般的方法参照)。具体的には、スルホン化Radel R/PBOフィルムを低湿度(<5%RH)チャンバ中で1~2日間乾燥し、60°C以下から約200°Cに加熱したオープン中で真空乾燥した。

【0214】

膜からすべての溶媒を完全に抽出した後、複合物を好ましくはホットプレスする。均質な複合構造物を製造するために、ホットプレスによりイオン伝導体の流れを促進させる。複合膜の各面上に非孔質テフロンシムを置き、その後チタニウムシムを置いた。次いで、全体をプレスに導入し、以下のサイクルにかけた。

【0215】

【表11】

| 高温ホットプレス | | | | |
|----------|------------|-------------|------------|--------------|
| ステップ | 温度 (°F) | 保持時間 (分) | 力 (klb) | 勾配率 (F/分) |
| 1 | 392 | 5 | 1.0 | 15 |
| 2 | 392 | 15 | 28.3 | N/A |
| 3 | 392 | 5 | 28.3 | 25 |

(注) 28.3 klb fは1000psiのプレス圧に相当する。

【0216】

この実施例で製造したSPEMはFMI 126-17P、FMI 126-17Q、FMI 126-17T及びFMI 126-17Uであった。この方法で製造したSPEMから得たいいろいろな結果については表Xを参照されたい。

【0217】

実施例9PBO及びスルホン化Udel(登録商標)を用いるSPEMの製造

本実施例で製造したイオン伝導性膜は実施例8のものと近似していた。

【0218】

使用した基体はPBOフィルムであり、一般的な方法において上記したようにしてTHFに溶媒交換した。イオン伝導性ポリマー（75、85または100%スルホン化Ude1）は上記実施例3に従って合成した。

【0219】

100%スルホン化Ude1イオン伝導性ポリマーの複合SPEMの場合、THFに交換した微孔質PBOフィルムを室温で（THF中の）ポリマーの30重量%溶液に入れた。24時間以上経過後、フィルムを引張りリングで延伸し、低湿度チャンバにおいて乾燥させた。最終微量の溶媒を以下の真空プレスにより除去した。

【0220】

【表12】

低温真空プレス

| ステップ | 温度 (° F) | 保持時間 (分) | 力 (klb) | 勾配率 (F/分) |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|
| 1 | 122 | 20 | 2.9 | 15 |
| 2 | 167 | 20 | 2.9 | 15 |
| 3 | 212 | 20 | 2.9 | 15 |
| 4 | 257 | 20 | 2.9 | 15 |
| 5 | 85 | 5 | 2.9 | 25 |

2. 9 klbの力は100 psiのプレス圧に相当する。最後にフィルムを、下記するように真空なしにホットプレスして複合構造物を完全に圧密化した。

【0221】

【表13】

高温ホットプレス

| ステップ | 温度 (° F) | 保持時間 (分) | 力 (klb) | 勾配率 (F/分) |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|
| 1 | 317 | 30 | 28.3 | 15 |
| 2 | 85 | — | 28.3 | 25 |

28.3 klbの力は100 psiのプレス圧に相当する。

【0222】

複合SPEMを、75及び85%スルホン化Ude1イオン伝導性ポリマーを用いて製造した。

【0223】

本実施例で製造したSPEMはFMI 539-22-1、FMI 539-22-2、FMI 539-22-3であった。この方法で製造したSPEMから得たいいろいろな結果については表Xを参照されたい。

【0224】

実施例10可溶化Nafion 1100 EWを用いるSPEMの製造

本実施例で製造したイオン伝導性膜は実施例8と近似していた。

【0225】

使用した基体はPBO押出フィルムであり、一般的方法において上記したように水とアルコールの混合物（以下参照）に溶媒交換した。使用したイオン伝導性ポリマーは、Solution Technologiesから購入した可溶化Nafion 1100 EW（水とプロパノールの混合物中10%）であった。PBOフィルムを交換するために使用した溶媒系はNafion溶液と同様にして調製した。

【0226】

複合膜を、交換膜を10重量% Nafion溶液中に直接入れて製造した。

12時間以上経過した後、上記したように取り出し、引張りリングで延伸した。前記フィルムを低湿度チャンバで少なくとも24時間乾燥した。最終痕跡の溶媒を、複合膜の各面上に多孔質PTFEシム、次いでチタニウムシムを置いて除去した。次いで、この全体を真空プレスに装入し、次のサイクルにかけた。

【0227】

【表14】

低温真空プレス

| ステップ | 温度 (° F) | 保持時間 (分) | 力 (klb) | 勾配率 (F/分) |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|
| 1 | 125 | 20 | 2.9 | 15 |
| 2 | 170 | 20 | 2.9 | 15 |
| 3 | 215 | 20 | 2.9 | 15 |
| 4 | 274 | 20 | 2.9 | 15 |
| 5 | 85 | 5 | 2.9 | 25 |

2.9 klbの力は100 psiのプレス圧力に相当する。最後にフィルムを

、下記するように真空なしにホットプレスして複合構造体に完全に圧密化した。

【0228】

【表15】

高温ホットプレス

| ステップ | 温度 (° F) | 保持時間 (分) | 力 (klb) | 勾配率 (F/分) |
|------|-------------|-------------|------------|--------------|
| 1 | 275 | 5 | 1.0 | 15 |
| 2 | 275 | 15 | 28.3 | N/A |
| 3 | 85 | 5 | 28.3 | 25 |

28. 3 k l b の力は 1 0 0 p s i のプレス圧力に相当する。

【0229】

本実施例で製造した S P E M は F M I 126-16N、F M I 126-16O であった。これらの S P E M から得たいいろいろな結果については表 X を参照されたい。これらのフィルムから得た低 I E C 及びそれに対応して高い抵抗率は複合構造物中のイオン伝導体の低配合量と相關している。膨潤させる際により高濃度のイオン伝導体の溶液を使用すると記載した分野のために低エネルギー耐性を有する複合 S P E M が得られると予測される。これらの N a f l o n を主成分とする複合膜の横方向寸法の安定性から、未支持 N a f l o n 117 フィルム（約 20 % の水和で平面寸法変化が見られる）に比して有意な改善が分かる。P B O 基体が高い強度を有するならば、複合物の機械的特性は現在の燃料電池膜よりもはるかに良好であろう。

【0230】

実施例 11

P B O 及びスルホン化 U l t r a s o n (登録商標) を用いる S P E M の製造

本実施例で製造したイオン伝導膜は実施例 8 に近似していた。使用した基体は P B O 押出フィルムであり、一般的な方法において上記したようにして N M P に溶媒交換した。イオン伝導性ポリマー（精製した 75 % スルホン化 U l t r a s o n - N a + 形態）は上記実施例 2 に従って合成した。

【0231】

孔を圧潰すことなく N M P に交換した微孔質 P B O を、N M P 中の 75 % スルホン化 U l t r a s o n ポリマーの溶液（8 または 12 %）に添加した。室温

で12時間以上経過後、フィルムを取り出し、引張りリングで延伸し、溶媒を蒸発させた（上に略記した一般的方法を参照されたい）。具体的には、スルホン化Radel R/PBOフィルムを低湿度チャンバ(<5%RH)において1~2日間乾燥し、60以下から140℃に加熱したオープンで真空乾燥した。

【0232】

【表16】

低温真空プレス

| ステップ | 温度(°F) | 保持時間(分) | 力(klb) | 勾配率(F/分) |
|------|--------|---------|--------|----------|
| 1 | 125 | 20 | 2.9 | 15 |
| 2 | 200 | 20 | 2.9 | 15 |
| 3 | 275 | 20 | 2.9 | 15 |
| 4 | 390 | 20 | 2.9 | 15 |
| 5 | 85 | — | 2.9 | 25 |

2.9kibの力は100psiに相当する。フィルムを最後に、下記するよう真空なしでホットプレスして、複合構造物を完全に圧密化した。

【0233】

すべての溶媒を膜から完全に抽出したら、複合物を好ましくはホットプレスする。均質な複合構造物を製造するために、ホットプレス操作によりイオン伝導体の流れを促進させる。複合膜の各面上に非孔質テフロンシム、次いでチタニウムシムを置いた。次いで、全体をプレスに装入し、次のサイクルにかけた。

【0234】

【表17】

高温ホットプレス

| ステップ | 温度(°F) | 保持時間(分) | 力(klb) | 勾配率(F/分) |
|------|--------|---------|--------|----------|
| 1 | 390 | 15 | 28.3 | 15 |
| 2 | 85 | 5 | 28.3 | 25 |

(注) 28.3kibの力は100psiに相当する。

【0235】

本実施例で製造したSPEMはFMI 126-08E、FMI 126-08Fであった。この方法で製造ししたSPEMから得たいいろいろな結果について表3を参照されたい。

【0236】

【表18】

| シリアルNo | ICPタイプ (ID) | ICP (wt%) | 厚さ(μ) | | IEC 乾燥 容量% (推定) | 含水 率(%) | $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 過酸化 物試験 | 1M MeOH 透過量 ($\text{M CO}_2/\text{cm}^2/\text{分}$) | 寸法 安定性 |
|------------------|--------------------------|--------------|-------|-----|--------------------------|------------|------------------------------|---------------|---|--------------|
| | | | 乾燥 | 湿潤 | | | | | | |
| Nafion 117 対照 | Nafion 117 (1100EW) | 100 | 7.1 | 8.7 | 100 | 0.90 | 38 | 0.203 | ~3.2% | 1.74 ~20% |
| FMI 539-22-1 | 75% SPSU (Udel) | -30 | NT | 1.5 | 62 | 0.55 | 45 | 0.056 | NT | NT |
| FMI 539-22-2 | 85% SPSU (Udel) | -30 | NT | 1.5 | 62 | 0.96 | 55 | 0.043 | NT | NT |
| FMI 539-22-3 | 100% SPSU (Udel) | -30 | NT | 2.0 | 62 | NT | NT | NT | 0.187 | NT |
| FMI 126-08E | 75% SPES (Ultrasan E) | 12 | 2.0 | 3.1 | 44 | 0.23 | 27 | 127.0 | ~38% | NT |
| FMI 126-08F | 75% SPES (Ultrasan E) | 8 | 1.6 | 1.8 | 26 | 0.07 | 30 | 2177.1 | ~36% | NT |
| FMI 126-16N | 1100 EW (DuPont) | 10 | 0.8 | 0.9 | 19 | 0.29 | 43 | 1290.8 | NT | NT |
| FMI 126-16O | 1100 EW (DuPont) | 10 | 0.9 | 1.0 | 19 | 0.39 | 32 | 1183.2 | NT | NT |
| FMI 126-17P | 150% SPPSU (Radel R) | 5.20 | 1.1 | 3.5 | 67 | 0.82 | 87 | 5.11 | NT | NT |
| FMI 126-17Q | 100% SPPSU (Radel R) | 5.20 | 1.2 | 2.5 | 67 | 0.62 | 60 | 16.60 | 0.073 | nil |
| FMI 126-18T | 150% SPPSU (Radel R) | 5.20 | 2.1 | 4.7 | 67 | 0.54 | 90 | 1.85 ~63% | NT | nil |
| FMI 126-18U | 100% SPPSU (Radel R) | 5.20 | 3.1 | 3.7 | 67 | 0.50 | 92 | 16.34 ~56% | 0.179 | nil |

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の1つの複合膜の製造を示す概略図である。

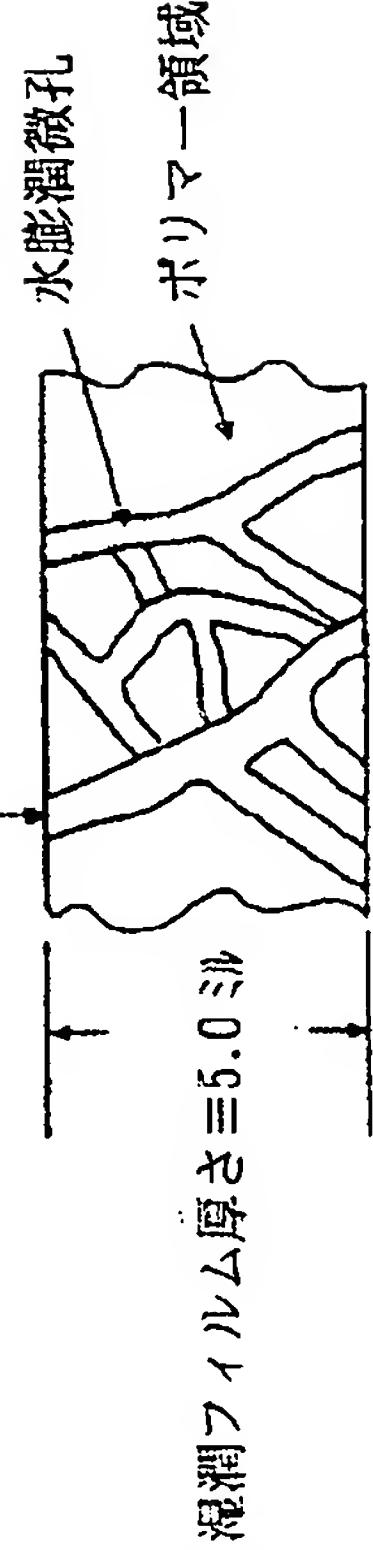
【図2】

本発明のNafion（登録商標）／PBO、Radel R（登録商標）／
PBO／PBO及びスルフィドースルホン／PBOについて、ICP／PBOの
乾燥配合量%対初期ICP溶液の重量%のグラフである。

図 1

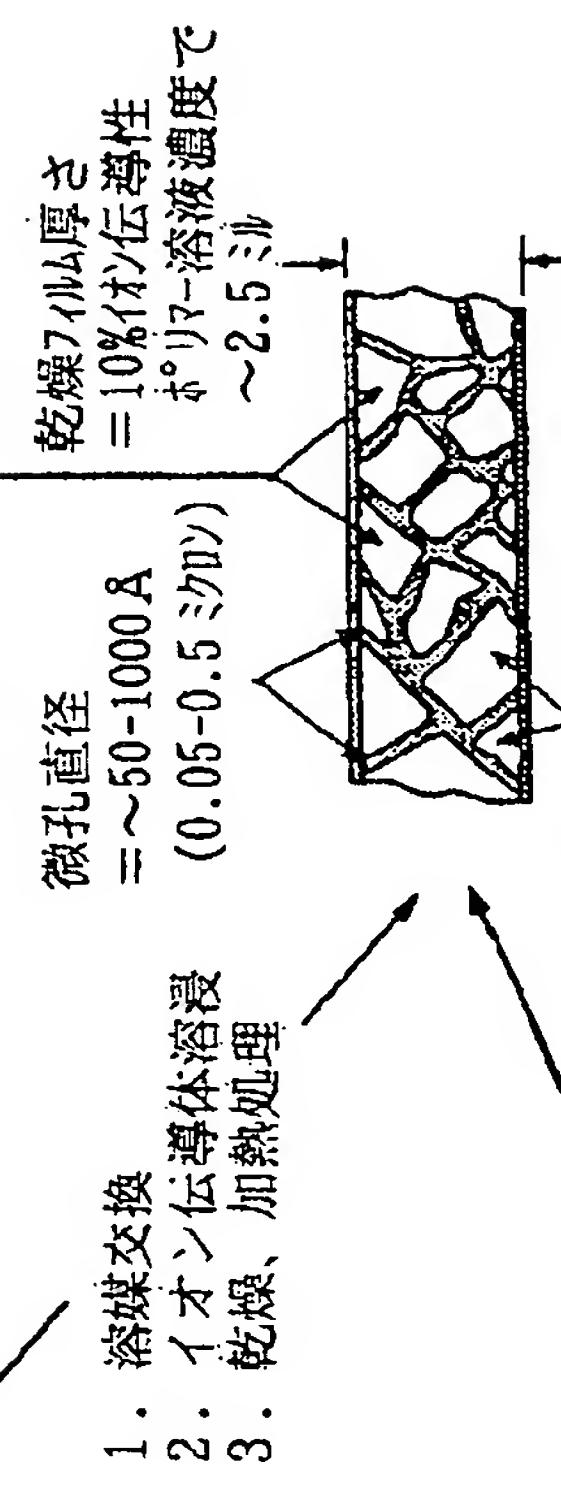
ミクロ複合膜のガス透過性及びイオン伝導性は溶浸されるイオン伝導性ポリマーの濃度及びそのスルホン化度を制御することにより調整される。

微孔直径 = 1000-2000 Å (0.01-0.20 ミクロン)

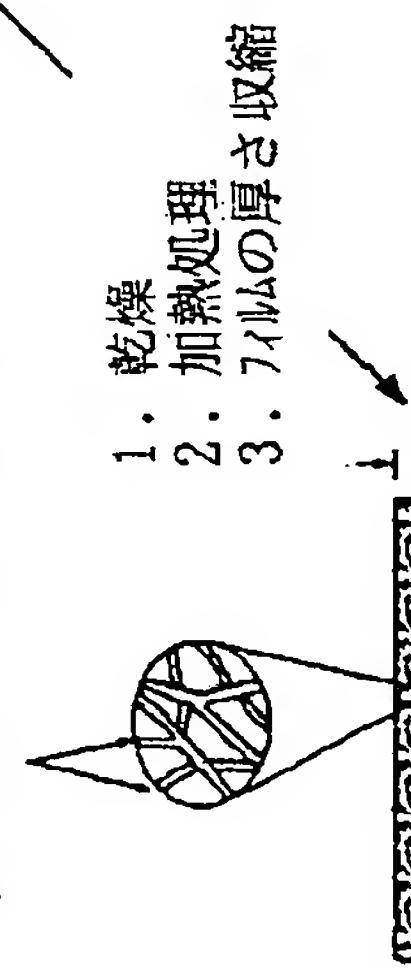


A. 水膨潤微孔質膜

イオン伝導性ポリマー領域を相互
貫入したポリマー領域



1. 溶媒交換
2. イオン伝導体溶浸
3. 乾燥、加熱処理



B. 乾燥、加熱処理した基体膜

微孔直径及び乾燥フィルム厚さは溶浸物濃度の低下と共に低下する。
C. ~50 容量%のイオン伝導性ポリマーを含有する乾燥、加熱処理したミクロ複合膜

FIG. 1

【図2】

ICP/PBOの乾燥配合量% vs 初期ICP溶液のwt%

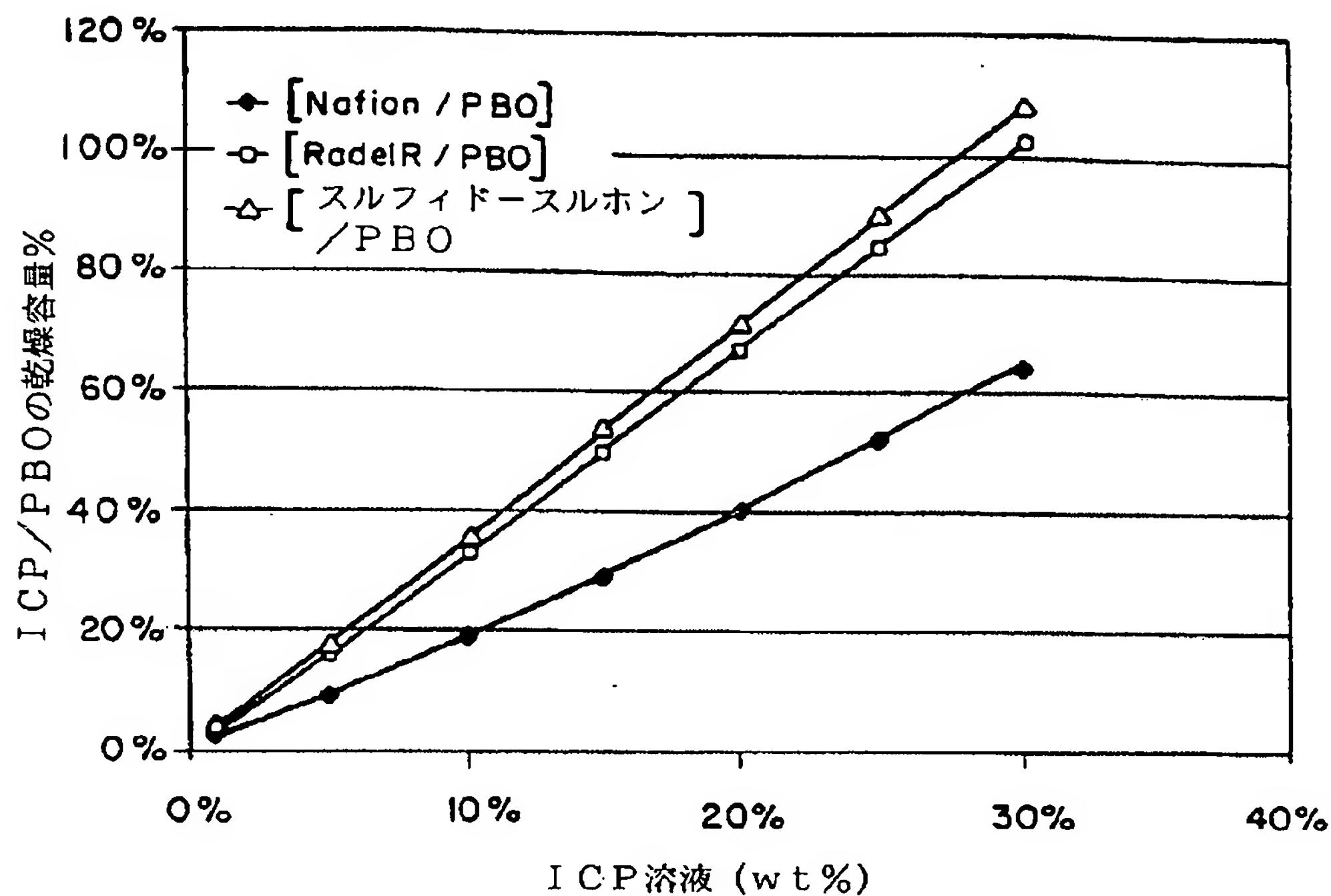


FIG. 2

【手続補正書】

【提出日】平成12年5月22日(2000.5.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正内容】

【0120】

【表3】

表3

膜の比較データ

| 特性 | 膜 | | |
|-----------------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| | PBO/PES-PSA(75%) | PBO/PES-PSA(85%) | Nafion ^(R) 117 |
| 厚さ(ミル) | 1.5 | 1.5 | 7.0 |
| 含水率(%) | 45 | 55 | 35-40 |
| I EC _{dry} (meq/g) | 0.55 | 0.96 | 0.91 |

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0236

【補正方法】変更

【補正内容】

【0236】

【表18】

NT = 試験せず

表3

| シリアルNo | ICPタイプ (ID) | ICP (wt%) | 厚さ(ミク) | ICP 乾燥 容量% (推定) | IEC (meq/g) | 含水 率(%) | 抵抗率 (Ω・cm ²) | 過酸化 物試験 | 1M MeOH 透過量 (M CO ₂ / 分/cm ² :)) | 寸法 安定性 |
|------------------------------|--------------------------|--------------|--------|--------------------------|----------------|------------|-----------------------------|------------|--|--------------|
| Nafion 117 対照 (1100EW) | Nafion 117 (1100EW) | 100 | 7.1 | 8.7 | 100 | 0.90 | 38 | 0.203 | ~3.2% | 1.74 ~20% |
| FMI 539-22-1 (Udel) | 75% SPSU (Udel) | -30 | NT | 1.5 | 62 | 0.55 | 45 | NT | NT | NT |
| FMI 539-22-2 (Udel) | 85% SPSU (Udel) | -30 | NT | 1.5 | 62 | 0.96 | 55 | NT | NT | NT |
| FMI 539-22-3 (Udel) | 100% SPSU (Udel) | -30 | NT | 2.0 | 62 | NT | NT | NT | NT | NT |
| FMI 126-08E (Ultrason E) | 75% SPES (Ultrason E) | 12 | 2.0 | 3.1 | 44 | 0.23 | 27 | 127.0 | ~38% | NT NT |
| FMI 126-08F (Ultrason E) | 75% SPES (Ultrason E) | 8 | 1.6 | 1.8 | 26 | 0.07 | 30 | 2177.1 | ~36% | NT NT |
| FMI 126-16N (DuPont) | 1100 EW (DuPont) | 10 | 0.8 | 0.9 | 19 | 0.29 | 43 | 1290.8 | NT | NT nil |
| FMI 126-16O (DuPont) | 1100 EW (DuPont) | 10 | 0.9 | 1.0 | 19 | 0.39 | 32 | 1183.2 | NT | NT nil |
| FMI 126-17P (Radel R) | 150% SPPSU (Radel R) | 5.20 | 1.1 | 3.5 | 67 | 0.82 | 87 | 5.11 | NT | NT nil |
| FMI 126-17Q (Radel R) | 100% SPPSU (Radel R) | 5.20 | 1.2 | 2.5 | 67 | 0.62 | 60 | 16.60 | NT | 0.073 nil |
| FMI 126-18T | 150% SPPSU | 5.20 | 2.1 | 4.7 | 67 | 0.54 | 90 | 1.85 | ~63% | NT nil |

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US98/17898 | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|---|--|--|---|---|------|---|---|------|---|---|------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) :B32B 3/26; B01D 21/28, 24/00; B05D 5/00; H01M 8/10 US CL :Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | | | | | | | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 204/ 554; 210/500.1, 542, 660; 427/244; 428/308.4, 315.5, 321.1; 429/33 | | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE | | | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE | | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 5,599,614 A (BAHAR et al) 04 February 1997, see entire document.</td> <td style="padding: 2px;">1-49</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 5,547,551 A (BAHAR et al) 20 August 1996, see entire document.</td> <td style="padding: 2px;">1-49</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 5,422,411 A (WEI et al) 06 June 1995, see entire document.</td> <td style="padding: 2px;">1-49</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | Y | US 5,599,614 A (BAHAR et al) 04 February 1997, see entire document. | 1-49 | Y | US 5,547,551 A (BAHAR et al) 20 August 1996, see entire document. | 1-49 | Y | US 5,422,411 A (WEI et al) 06 June 1995, see entire document. | 1-49 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | |
| Y | US 5,599,614 A (BAHAR et al) 04 February 1997, see entire document. | 1-49 | | | | | | | | | | | | |
| Y | US 5,547,551 A (BAHAR et al) 20 August 1996, see entire document. | 1-49 | | | | | | | | | | | | |
| Y | US 5,422,411 A (WEI et al) 06 June 1995, see entire document. | 1-49 | | | | | | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 10%; vertical-align: top; text-align: center;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention </td> <td style="width: 60%; vertical-align: top;"> "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family </td> </tr> </table> | | | * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | | | | | | | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | | | | | | | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 30 DECEMBER 1998 | Date of mailing of the international search report 26 JAN 1999 | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | Authorized officer  BLAINE R. COPENHEAVER Telephone No. (703) 308-0651 | | | | | | | | | | | | | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US98/17898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

US CL :

204/ 554; 210/500.1, 542, 660; 427/244; 428/308.4, 315.5, 321.1; 429/33

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
 LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ,
 CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
 MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE,
 LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM,
 AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
 , AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
 BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK,
 EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU,
 ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
 KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD,
 MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
 PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
 SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,
 VN, YU, ZW

(72)発明者 コバー, ロバート・エフ
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
 02093、レンサム、ビーチ・ストリート・
 203

(72)発明者 オースナー, ポール
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
 02472、ウォータータウン、ウォルサム・
 ストリート・ナンバー・9・100

(72)発明者 ランドロー, ネルソン
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
 01752、モールバラ、ピー・オー・ボック
 ス・625

(72)発明者 ルービン, レスリー・エス
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
 02161、ニュートン、パーク・アベニュー
 一・114

F ターム(参考) 4F073 AA11 AA12 AA32 BA32 BB01
 EA01 EA31 EA52
 4F074 AA56 AA72 AA74 AA76 AA87
 AA97 CB31 CB34 CC29Y
 DA03 DA49
 5H026 AA06 AA08 BB00 BB03 BB08
 BB10 CX05 EE18 EE19 HH03
 HH04 HH06 HH08